



TITLE:

# 海水中の微量鉄の定量法の開発と 海洋における鉄の動態に関する研 究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

小畑, 元

---

CITATION:

小畑, 元. 海水中の微量鉄の定量法の開発と海洋における鉄の動態に関する研究. 京都大学, 1997, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3123239>

RIGHT:

新 制
理
981
京大附図

学位申請論文

小畑 元

学位申請論文

海水中の微量鉄の定量法の開発と  
海洋における鉄の動態に関する研究

小畑 元

## 目次

	頁
序論	1
第 1 部 海水中の極微量鉄の自動分析法の開発	
緒言	4
第 1 章 海水中の鉄の自動分析法の開発	6
第 2 章 外洋観測への適用	19
第 3 章 形態別定量への基礎検討	25
結言	34
表と図	35
第 2 部 海洋における鉄の動態	
緒言	53
第 1 章 表層における鉄の挙動	55
第 2 章 中深層における鉄の挙動	60
第 3 章 海溝域及び日本近海における鉄の挙動	68
結言	75
結論	76
謝辞	77
参考文献	78
表と図	83

## 序論

海洋の化学的研究は、まず試料を採取し分析することから始まる。この採水法、分析法はいわば研究の出発点でもあるが、未だ克服されていない問題を抱えており、単なる方法論と片付けられるものではない。話を海水に限定すれば現在の化学的な研究の対象は、一部の主要元素(Ca、 $\text{HCO}_3^-$ )を除いて、全て微量成分であると言える。微量成分についての研究の意義は、地球上の水の97.2%を占める海水の化学的組成を明らかにするという化学的興味だけに留まらない。微量成分はその成分が微量であるが故に様々な海洋環境を反映し、海洋を理解する上で重要な役割を果たしていると言える。この事実は別の側面から考えると、研究に際して微量であるが故の困難さを伴うことも意味する。海水の主要元素については、本格的な近代海洋研究の始まりと言われる英国のChallenger号航海(1872~1875)の試料をエディンバラ大学のDittmarが当時最高の技術をもって分析し、現在のデータと遜色ない値を得ている。これに対し、微量成分については、1995年の野崎の周期表(1)を見ても明らかなように、近年ようやく外洋での確からしい分布が得られたという状態である。つまり、これまでの海洋の化学的な研究は常に採水法や分析法と共に発展してきたとも言える。その関係を端的に表しているのが微量金属元素であり、汚染の問題を含めて現在でも完全に克服できたとは言いがたい。試料採取に用いる採水器からの汚染を防ぐことから始まり、実験器具の洗浄や試薬の精製、保存容器の材質などにも注意する必要がある。微量金属元素の確からしい値は近年の汚染の問題に対する認識とクリーン技術の向

上により初めて得られた。クリーン技術の向上により微量金属濃度は従来の報告より数桁低くなることが明らかにされ、さらにクリーンな濃縮法、高感度な検出法が要求されるようになった。このような困難を克服して微量金属元素を測定する理由は、海洋における物質循環について、微量金属元素の挙動が極めて有用な情報を与えるからである。また近年特に注目を集めているのは、アメリカのJ.H. Martinらが提唱した「鉄仮説」(2)であり、海水中の鉄濃度が生物活動に影響を与えているとさえ言われている。クリーン技術や分析法という方法論の進歩によって初めて微量金属元素の濃度が明らかになり、微量金属元素に関する研究の重要性が認識されたと言えるが、現在ではその重要性が故に更なる方法論の進歩が要求されている。時間的、空間的に密な観測を実現するため、分析法の自動化、省力化は必要であるし、単に海水中の濃度や分布だけでなくその元素の存在状態についての関心が高まり、様々な試みが行われている。方法論の開発は今後の海洋研究においてますます重要性を増していると言える。

このような背景を基に本研究では海水中の鉄の自動分析法の開発を行い、外洋水中の鉄の定量に適用した。鉄は現在最もその挙動が注目されている微量金属元素であるが、その存在量の少なさと汚染の問題のため、方法論は未だに完成されたとは言いがたい。第1部では実験室レベルに留まらず、実際の現場での使用に十分耐えうる海水中の鉄の自動分析法の開発を行った。また、現在の海洋における鉄の挙動に関する研究は生物への必要性という観点からの研究が多く、海洋における地球化学的な鉄の動態という視点の研究は

充分とはいいがたい。そこで第2部では地球化学的な観点から見た海洋における鉄の挙動について議論を行った。

## 第1部 海水中の極微量鉄の自動分析法の開発

### 緒言

外洋域において、表層に硝酸塩やリン酸塩などの栄養塩が消費し尽くされずに存在する海域はHNLC(High Nutrient, Low Chlorophyll)海域と呼ばれ、東部北太平洋(アラスカ湾)、赤道湧昇域、南極海などが代表的である。これらの海域では大気起源の鉄が不足しており、鉄が植物プランクトンの制限因子となっている可能性がある。この「Iron Limitation」仮説(2)を主張したのはアメリカのJ.H. Martinであり、現在でもこの仮説に対する様々な検証が行われている(3)。海洋における一次生産に対して、鉄が制限因子になるかという議論は実は古くて新しい問題である。以前から「植物の成長は必要な栄養素のうち最少量のものに依存する」というリービッヒの法則は海洋にも適用され、主な制限因子は硝酸塩であるとされていた。しかし、南極海では表層で硝酸塩が消費し尽くされていないという事実も観測結果から明らかになっていた。このような海域における植物プランクトンの生育の制限因子が鉄ではないかという説は、すでに1920年代後半から1930年代にかけて、欧米の研究者の間で推測されていた。この辺りの経緯についてはDe Baarの総説(4)で詳しく述べられている。鉄は通常の海水中では主に鉄(III)として存在し、海水のpH 7~8付近ではその溶解度は極めて低いと考えられる。一方で鉄は生物にとって必須元素であることから、生育の制限因子としての条件を備えていると言える。このような容易な推論からも鉄が制限因子となっている海域の存在は予想できる。しかし、現在のように、鉄が海洋科



学の分野で大きな話題になったのは1980年代後半のMartinの主張(2)以降である。このような空白期間が存在した理由を簡単に言えば「海水中の鉄濃度の測定が不可能であったため」ということであり、Martinらのグループによって初めて外洋域の海水中の鉄濃度の確からしい値が得られたということである。Martinらのグループは外洋の表層水中の鉄濃度を厳密に測定した上で、外洋表層水を用いて鉄の汚染なく培養実験を行うことに成功し、「Iron Limitation」仮説を主張した(5-7)。しかし、Martin以降も鉄の測定という問題は解決したわけではない。鉄の分析を困難にしている最大の問題は汚染である。外洋の表層で鉄濃度は0.1nM以下であることが多いが、観測船や実験室には至る所に鉄が存在し汚染源となる。このような状況は「Iron Limitation」という問題の検証を非常に困難なものにしており、海水中の鉄の簡便かつ正確な分析法の開発は極めて重要な課題と言える。これまでも、鉄のいくつか分析法は報告されているが(9-11)、外洋の表層水中の鉄(III)を船上で汚染の危険性なく自動で測定できる方法はほとんどないと言える。そこで本研究では海水中の鉄を汚染なく船上で迅速に測定するために、キレート樹脂を用いたカラム濃縮法とルミノール-過酸化水素系化学発光法をフロー系で組み合わせた自動分析法の開発を行った。次に、開発した分析法を実際の外洋観測に適用するため、多数の試料を連続して測定できる自動分析装置を製作し、この装置を用いて観測現場において生じる様々な問題に取り組んだ。また、近年問題となりつつある鉄の形態別分析を行うため、本研究で開発した分析法を用いて基礎検討を行った。

## 第1章 海水中の鉄の定量法の開発

### 1.1 実験

#### 1.1.1 装置

基礎検討で用いた装置の概略をFig. 1.1に示した。

濃縮カラムはFig. 1.2に示したように内径 4 mm、長さ 5 cmのテフロンチューブにキレート樹脂を詰め両側をテフロンメッシュ(170 mesh)で止め、テフロン製の継ぎ手で流路に接続されている。試料溶液、洗浄液はマスターフレックス製のペリスタリックポンプで送られる。ポンプに用いられるチューブは内径 2 mmのNorton社製フッ素樹脂系チューブである。キレート樹脂に捕集された鉄(III)は塩酸(溶離液)をカラムに通すことにより溶離され、化学発光試薬と混合された後、検出部に送られる。塩酸、アンモニア水、化学発光試薬のルミノール溶液、過酸化水素水は4連のマスターフレックス製ペリスタリックポンプで送られる。これらの試薬は27 °Cの恒温槽中に置かれたテフロン製の容器に保存されている。混合された試薬類は内径 1 mm、長さ1.9 mのテフロンチューブの反応管を経て、内径1 mmのテフロンチューブを巻いて作ったフローセルに導入される。発光は光電子増倍管(PMT)で検出し直流増幅器で増幅してレコーダーで記録される。流路は全て内径 1 mmのテフロン製チューブであり、テフロン製の継ぎ手で接続され、テフロン製の三方電磁バルブで切り換えられる。装置全体はプログラマブルコントローラーによって制御されている。

### 1.1.2 試薬

ルミノールとトリエチレンテトラミン(TETA)は再結晶法により精製した。ルミノールの場合は5 gを0.6 Mの塩酸溶液(特級試薬、和光純薬工業) 400 mL中で十分に加熱し溶解する。この溶液を少し冷却してからろ過し、ろ液を冷却してルミノールの沈殿を析出させる。これを再びろ過して0.6 Mの塩酸溶液とミリポア社製 Milli-Qシステムで精製した水(MQW)で数回洗浄する。得られた沈殿を再度0.6 Mの塩酸(有害金属測定用、和光純薬工業) 350 mL中で加熱して溶解し、上記の操作を繰り返す。最後に、得られたルミノールの沈殿は十分水を切り、メタノールで数回洗浄した後、60 °Cで乾燥する。TETAの場合は15 gをメタノール 500 mLに溶解し、マグネチックスターラーで攪拌しながら 60 mLの濃塩酸を滴下しTETA・4HClを沈殿させる。沈殿をろ過し、メタノールで数回洗浄する。この沈殿を200 mLのMQW中で加熱して溶解させ、攪拌しながら 700 mLのメタノールを滴下する。析出した沈殿をろ過しメタノールで数回洗浄した後、同じ操作をもう一度繰り返す。最後に得られた沈殿をメタノールで洗浄し乾燥させる。オキシシン(8-hydroxyquinoline)は昇華法により精製した。塩酸及びアンモニア水は特級試薬を等温蒸留法によって精製した。ギ酸及びエタノールは特級試薬を通常の蒸留法で精製した。過酸化水素水はCica-Merk社製原子吸光用試薬を用い、炭酸カリウムはMerk社製 Suprapurを用いた。すべての試薬はMQWで希釈した。鉄(III)の標準溶液は市販の原子吸光分析用標準溶液(1 g / L)を

希釈して100 mg Fe(III) / Lの溶液とし、これを精製した海水に加えて調製した。他の金属(Cu, Co, Ni, Cr, Pb, Mo, Se, Ti, Tl, Bi, Zn, Cd, Al, Sb, Mn)についても市販の原子吸光用標準溶液を希釈して標準溶液を調製した。

### 1.1.3 キレート樹脂の合成

キレート樹脂は市販の樹脂と合成した樹脂について検討した(Fig. 1.3)。用いた市販の樹脂はChelex-100(Bio-rad Lab.)、ムロマックA-1(室町化学)、スミキレートMC-75、76(住友化学)である。DDQ樹脂(7-(1-vinyl-3,3,5,5-tetramethylhexyl)-8-quinolinolをAmberlite XAD-4、Amberlite XAD-7、Octadecyl silica、CHP-20 P(三菱化成)に担持させたもの)は(12)の方法で合成した。親水性ビニルポリマー(TSK gel Toyopearl HW-75(F)、東ソー)にオキシシン(8-hydroxyquinoline)を化学修飾させたキレート樹脂(TSK-8HQ)は(13)の方法で合成した。以上の樹脂が後に述べるように良好な結果を示さなかったので、担体となる含フッ素シリカゲルを合成し(14, 15)これにオキシシンを化学修飾させキレート樹脂を合成した。まず、オルトケイ酸テトラエチルを鉄の汚染に十分注意して蒸留する。精製したオルトケイ酸テトラエチル0.52molに等温蒸留した塩酸 0.028molとフッ化水素酸(Cica-Merk, Supurapur) 0.104 mol、MQW蒸留したエタノールをそれぞれ1.82 molを加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら加水分解する。得られたヒドロゲルを碎き80 °Cで24 時間真空乾燥させ、未反応の酸やエタノールを除去する。その後、電気炉により300 °Cで3時間加熱処理する。得

られた含フッ素シリカゲル(含フッ素メタルアルコキシドガラス、MAF)は乳鉢ですりつぶし、ナイロンのふるいで100~200 meshに粒径を揃える。希塩酸で洗浄した後、含フッ素シリカゲル 5 gを3-アミノプロピルトリエトキシシランの5 vol.%溶液 100 mlに加え、塩酸でpH3~4にあわせて85 °Cで3時間還流しアミノアルキル基を導入する(Fig. 1.4)。MQWとエタノールで脱気洗浄した後、アミノアルキルガラス 2 gをp-ニトロベンゾイルクロライド 2 gとトリエチルアミン 5 mlを95 mlのクロロホルムに溶かした溶液に加え、60 °Cで 24 時間還流しベンゾイル化する。クロロホルムとエタノールで順次洗浄した後、60 °Cで12 時間乾燥させる。この生成物 2 gを5 wt/vol%のハイドロサルファイトナトリウム溶液に加え37 °Cで3時間攪拌し還元する。生成物をMQWで洗浄した後、その 2 gを0.2 M酢酸酸性の5 wt/vol %亜硝酸ナトリウム溶液100 mlに加え、0 °Cで1時間攪拌してジアゾ化する。生成物を低温のMQWで洗浄した後、その2 gをオキシシン 5 gを溶かした50 mlエタノール溶液に加え1 時間攪拌してジアゾカップリングさせる。このようにして得られたキレート樹脂 (MAF-8HQ)をMQWで洗浄し、さらに 1 M塩酸、MQW、1 M水酸化ナトリウムで順次洗浄し、MQW中に保存した。

#### 1.1.4 操作手順

分析の手順をFig. 1.5のフローチャートに示した。未ろ過海水にギ酸-ギ酸アンモニウムの緩衝溶液を加え、pHを3に調整する。ペリスタリックポン

ブを用いてこの試料溶液を流速4.5 ml/minで送り、ライン中の孔径 0.22  $\mu\text{m}$ のフィルターでろ過した後、キレート樹脂カラムに通じる(4分間)。カラムはMQWを流してを洗浄する(2分間)。次に、電磁バルブを切り換えて溶離液を濃縮の時と逆の方向から流し、キレート樹脂に捕集された鉄を溶離する。溶離液には塩酸を用い、流速1.1 ml / min で流す(4分間)。溶離液はそれぞれ流速1.1 ml / min で送液されている他の3種類の化学発光用試薬と混合され、反応管を通して化学発光検出セルに送られる。鉄の濃度はその発光強度から定量される。最後にカラムを1 Mの塩酸で洗浄した後、再びMQWで洗浄する。この操作が連続的に繰り返される。

#### 1.1.5 器具の洗浄

微量の鉄を分析するためには先ず器具の洗浄が重要である。器具は通常、アルカリ性の界面活性剤 Extran MA 01(Merk社)の5 %溶液に1日浸漬した後、温水で洗浄し、さらに特級の4 M塩酸溶液に1日浸漬した後、温水、MQW順次洗浄する。しかし、この洗浄法だけでは鉄の汚染が大きく器具は使用出来なかった。ガラスやテフロン製のチューブ、器具、容器は全て有害金属測定用の硝酸、硫酸、過塩素酸(和光純薬工業)の混合溶液中で数時間加熱し、次に同じく有害金属測定用の6 M塩酸溶液中で数時間加熱し、最後にMQWで数時間加熱するという洗浄法を用いた。尚、ガラスの器具については汚染の可能性が高いので、試料と直接触れることのない場合にのみ用いた。テフロンのうちFEP製、PFA製の器具については汚染をほぼ完全に取り

除くことができたが、TFE製の器具では僅かながら鉄の溶出が見られたので、可能な限りFEP製とPFA製の器具を用いた。試料はNargene社製、低密度ポリエチレン製の容器に入れて保存した。この容器は通常の洗浄に加え、0.3 Mの硝酸(有害金属測定用)中で100 °Cで24 時間加熱し、MQW中でさらに100 °C で12 時間加熱した。この容器に入れ、0.5 M塩酸酸性とした試料中には3 ヶ月間保存しても鉄の溶出は見られなかった。ペリスタリックポンプチューブは5% のExtran MA 01と3 M塩酸(有害金属測定用)に順次浸漬し、加熱洗浄した後、MQW中で加熱洗浄した。

#### 1.1.6 標準溶液の作成

鉄の標準溶液を調製する際、問題となるのは鉄が含まれていない海水をどのようにして得るかということである。MQWを用いれば鉄に関しては非常にクリーンであるが、海水を測定する上で海塩の影響を無視することは出来ない。一般には、人工海水または海水をろ過し、キレート樹脂を通して精製するという方法が用いられている。しかし、検討した結果、この方法では樹脂から切れた官能基(リガンド)が海水中に混入し、鉄と錯形成して負の妨害を与えることが判かった。そこで、水酸化アルミニウムの共同沈殿法により海水の精製を行った。硫酸アルミニウムカリウムは容易に再結晶法により精製できるので、硫酸アルミニウムカリウムを溶解した溶液中に超高純度の硫酸(Cica-Merk 社)を加え弱酸性とすることにより水酸化鉄(III)の沈殿を防ぎ、3 回再結晶を行った。精製した硫酸アルミニウムカリウムをMQWに溶かし

て5 mg Al/mL の溶液を調製した。この溶液に精製した0.5 Mのアンモニウムを加えて水酸化アルミニウムを沈殿させ、遠心分離器を用いてMQW 3 回遠沈洗浄した。海水は1991 年に行われた蒼玄丸の航海において採水した外洋表層水を用いた。1Lの海水に対して20 mg Alを加え12 時間攪拌した後、フロロポアフィルターでろ過することによって鉄を含まない海水が得られた。鉄(III)については原子吸光用鉄(III) 標準溶液 1000 mg Fe/Lを用い10 mg/L、100 mg/L、1 mg/Lと、容器の壁面に吸着しないように0.05 Mの塩酸酸性にして順次希釈した。これらの標準溶液を精製した海水に添加して目的の濃度の標準溶液を調製した。鉄(II) については硫酸鉄(II)アンモニウムをMQWに溶かして0.5 Mの塩酸酸性にし、1000 mgFe/Lの標準溶液を調製し、これをもとに鉄(III)の場合と同様に標準溶液を作った。鉄(II)の標準溶液には、酸化を防ぐ目的でアスコルビン酸を100 nMずつ添加した。

## 1.2 結果と考察

### 1.2.1 化学発光の最適条件

ルミノール-過酸化水素系の化学発光の原理は次のように説明されている(Fig.1.6)。アルカリ性の水溶液中で過酸化水素が分解して活性酸素種(スーパーオキシドアニオンラジカル)が生じ、これらがルミノールを酸化し、電子励起状態にある3-アミノフタル酸を生成する。これが基底状態に戻る時に光を放出する。過酸化水素の分解が起こる際、鉄などの重金属が存在すると触媒の役割を果たして分解が進み、その存在量と発光強度が比例する。放出



される光は広い波長分布を有しており、発光極大波長は425 nmである。この化学発光系は従来から高感度な検出法として知られていた(16, 17)。本研究ではまず、Fig.1.1 の装置のうち検出部だけを用いて、化学発光試薬、ルミノール、過酸化水素、トリエチレンテトラミン(TETA)の濃度について検討した。TETAは鉄(III)と錯形成することにより化学発光に対する触媒活性を増すことが知られているので(17)、ルミノール溶液中に加えた。溶離液の塩酸に50 mg/Lの鉄(III)を添加し、その発光強度が最大となる条件を求めた(Table 1.1)。最適条件はルミノールは0.74 mM、過酸化水素は0.7 M、TETAは0.3 mMの時に得られた。化学発光反応における最適pHは塩化アンモニウム-アンモニアの緩衝溶液を用いたとき9.5であった(0.4 Mのアンモニア水溶液と0.2 Mの塩酸を混合した)。鉄(III)に対するルミノール-過酸化水素系の化学発光の反応は比較的遅く、化学発光試薬を流速1.1 mL/minで流した場合、最大の発光強度を得るには、1.9 mの内径1 mmのテフロンチューブ製の反応管が必要であった。

### 1.2.2 他の元素の化学発光に対する影響

ルミノール-過酸化水素の化学発光系において、その触媒となりうる元素は鉄(III)、銅(II)、コバルト(II)、クロム(III)、マンガン(II)、ニッケル(II)、鉄(II)などが考えられる。Table 1.2 はこれらの元素の影響を濃縮部を用いずに検討して得られた結果である。表中に示した元素の濃度は海水中に存在するよりもはるかに高いが、クロム(III)と鉄(II)とマンガン(II)以外の元素はほと

んど影響せず、測定の上で問題にならない。コバルト(II)は通常のルミノール-過酸化水素の化学発光系では鉄と同様に感度の高いことが知られているが、検討した結果ではほとんど影響しないことが判かった。本法では緩衝溶液としてアンモニアを加えており、コバルト(II)はアンミン錯体を形成してマスクされたものと考えられる。クロム(III)、鉄(II)、マンガン(II)については実試料を測定する際に妨害すると考えられるので、除去する必要があった。

### 1.2.3 キレート樹脂の選択

カラム濃縮に用いるキレート樹脂を選択する上で重要な点は、

- 1) 溶離の際に樹脂から鉄の汚染がないこと。
- 2) 鉄(III)をクロム(III)、マンガン(II)、鉄(II)と分離すること。
- 3) 物理的強度があること。
- 4) 溶離の際に官能基が切れないこと。

などである。1)の問題は樹脂担体から溶出してくる鉄が大きな空試験値(Blank)を与え、0.1 nMレベルの測定を困難にすることである。3)の問題は、本法ではフローシステムを用いるので、樹脂が破碎されてしまうとカラムから樹脂が流れ出し流路を塞ぐことを意味する。4)の問題は、溶離の際、樹脂の官能基が切れるとその官能基によって鉄がマスクされ化学発光の妨害になるということである。まず、本研究室で以前に開発されたDDQ樹脂(12)について検討した。この樹脂はオキシシン分子に疎水性の大きな置換基を導入

した試薬、7-(1-vinyl-3,3,5,5-tetramethylhexyl)-8-quinolinol(DDQ)を合成吸着剤(Amberlite XAD樹脂、オクタデシルシリカ、CHP-20P)に疎水吸着させたものである。この樹脂で問題となったのは1)の点であり、合成吸着剤を酸で十分洗浄しても溶離の際、鉄(III) 約0.5 nMに相当するの空試験値を与えた。原因は合成吸着剤を製造する時に不純物が混入され、酸が樹脂に接触する際に、鉄が溶出してくるものと考えられる。この現象は検討した多くの樹脂にも見られた。市販のキレート樹脂は全てイミノジ酢酸系キレート樹脂であったが、良好な結果を示さなかった。次に、キレート樹脂の合成を試みた。この場合も問題点は担体からの汚染であった。TSK-gelは比較的クリーンな担体であり、これにオキシンを化学的に修飾してTSK-8HQ(13)を合成し検討した。溶離液として0.07 Mの塩酸を用いた場合、樹脂からの汚染は殆どなかった。この樹脂を用いることにより 0.2 nMレベルまでの分析は可能であったが、外洋の表層における鉄の濃度は0.02 nM以下と言う報告もあり(18)、また溶存状態を調べるためにはさらに低い濃度レベルの鉄の分析法が必要である。TSK-8HQの場合、感度を上げるために0.1 M以上の塩酸を溶離液として用いると樹脂担体から鉄が溶出し0.3 nM以上の空試験値を与えることが分かった。市販されている樹脂担体では純度に限界があると考えられたので、1.2.3 で述べたように含フッ素シリカゲル(MAF)(14, 15)を合成した。MAFの利点は第一に原料が容易に精製できるので、鉄を含まない担体の合成が可能であるということである。また、MAFは多数のアルコール性水酸基を有するゲル状担体であるが、さらにアルコール性水酸基やそのエーテル

結合の一部がフッ素原子で置換されているため、単なるゲル状化合物に比べて活性はより優れている。そのため300 °C 前後に加熱しても活性が低下せず、物理的強度の向上が可能である。この担体にオキシンを化学修飾させたキレート樹脂 (MAF-8HQ) は0.2~0.5 Mの塩酸を溶離液として用いても担体からの汚染による空試験値は0に近く、また酸性溶液中においても官能基は切れることがなく安定であった。この樹脂は上記の1)~4)の条件を全て満たしていることが明らかとなった。鉄(III)についてこの樹脂の吸着容量を調べたところ樹脂1 g 当たり0.11 mmolであった。pHに対する鉄(III)、鉄(II)、マンガン(II)の捕集率を検討した結果をFig. 1.7に示した。鉄(III)はpH2.8ではほぼ100 %捕集されるのに対し、鉄(II)はpH 4.5 付近で捕集され始め、マンガン(II)はpH8 以上で一部捕集されたが定量的ではなかった。クロム(III)は全pH領域で捕集されなかった。この結果からサンプルのpHを3 付近に調整することによって、鉄(III)のみを選択的に捕集できることが明らかになった。pHの調製にはギ酸-ギ酸アンモニウム系緩衝溶液を用いた。

#### 1.2.4 カラムの製作

キレート樹脂を充填するカラムを製作する場合にも鉄の汚染に注意を払う必要がある。カラム本体は内径 4 mmのテフロンチューブからできており、洗浄によって鉄の汚染を除くことができたが、最も問題となったのはキレート樹脂を止めるフィルターであった。ポリウレタン、ガラス、テフロン(TFE)などの素材で作られた市販のフィルターを酸で十分洗浄し汚染を除くことを

試みたが、塩酸（溶離液）による鉄の溶出を防ぐことはできなかった。そこで Fig. 1.2 に示したように170 meshのテフロンネット(Fluotex Monofil)をテフロンチューブで挟み込み、チューブに石英のウールを詰める方式について検討した。テフロンネットと石英のウールは酸で洗浄することにより鉄の汚染を完全に取り除くことが可能であり、この方式によって鉄の溶出による汚染のないカラムが得られた。

#### 1.2.5 海水のろ過

海水のろ過は一般にポリカーボネイト製の孔径 $0.4\ \mu\text{m}$ 又は $0.2\ \mu\text{m}$ のヌクレオポアフィルターを用いて行われている。ヌクレオポアフィルターを1 M 塩酸、1 M硝酸、1 M フッ化水素酸の混合溶液中で約 1 時間、 $80\ ^\circ\text{C}$  前後で加熱し洗浄したが、鉄の汚染を取り除くことはできなかった。これより激しい条件下での洗浄はポリカーボネイト製のフィルター自体を損傷してしまう危険があるので、比較的強い酸で洗浄できるフッ素樹脂系のフィルターについて検討した。その結果、フロロポアフィルター（住友電工製）はテフロン製品と同様の洗浄法により鉄の汚染を除去できることが判かった。試料を別にろ過すると作業中に汚染する可能性があるため、ろ過はオンラインで行った。直径25 mmのテフロン製フィルターホルダー(Advantec社製)に孔径 $0.22\ \mu\text{m}$ のフロロポアフィルターを挟み込み、サンプル導入のラインに接続した結果、汚染されることなくろ過できることが判かった。

### 1.2.6 検量線

レコーダーに記録される鉄(III)の測定結果をFig. 1.8に示した。鉄(III)のピークが現われる前に逆方向に一度振れるのは、洗浄の段階でカラムに残っていたMQWが酸性の溶離液の前に化学発光試薬と混合し反応のpHを上げるからである。0.89nMの鉄(III)を含む海水を5回測定したところ相対標準偏差は1.2%であった。18 mLの試料に対して検出限界は0.054 nMであった。本法では4分間のサンプリング(18 mL)で0.054 ~ 1.8 nM 鉄(III) 定量が可能であった。

## 第2章 外洋観測への適用

### 2.1 自動分析装置の製作

海洋観測においては多数の試料を採取後速やかに分析することが重要である。特に鉄については生物活動の影響や容器の壁面への吸着などの問題があり、迅速な処理が要求される。この目的のため、前章において開発した分析法を基に、海水中の極微量鉄の自動分析装置を製作した。

その概要をFigure 2.1に示した。この分析装置はオートサンプラー、本体、試薬箱、レコーダーで構成されている。

まず、試料を連続して測定できるようにオートサンプラーを作製した。このオートサンプラーでは、採水器から海水試料を分取した125 mLの試料瓶を直接セットでき、連続15個の試料が測定可能である。1試料の測定が終わる度にMQWによって試料導入口を洗浄することも可能である。オートサンプラーはアクリル製の箱に収められ、セットされた試料瓶の上は二重天井になっており、試料取り替え時の汚染を防ぐことができる。また、必要に応じて箱の内部にClass 100のクリーンエアを送ることも可能である。以上の機能により、通常の実験室で試料を汚染の恐れなく取り扱うことができる。また、前の試料の影響が残らないように試料が替わる度に、共洗いができるシステムになっている。

本体の主な部分は10個のテフロン製3方電磁弁と3個の1連ペリスタリックポンプ、1個の4連ペリスタリックポンプ、キレート樹脂カラム及び流路である内径1 mmのテフロンチューブから構成されている。カラムは拡散を抑え

るため、内径4 mmに小型化した。本装置には基礎検討を行った装置に新たに幾つかの機能が加えられている。効率よくカラムを洗浄できるように試料の送液ポンプと洗浄用の塩酸、MQWの送液ポンプは別々になっている。試薬を送るテフロンチューブ及び反応管は恒温槽(18 °C)に浸漬して室温より低く保ち、チューブ内に気泡が生じるのを防いでいる。塩化ビニルの筒中に収納したPMT管は恒温槽中に置き、温度を一定に保っている。装置全体は全てコンピューターで制御されており、任意の個数の試料をそれぞれ1~3回測定できる。試料の濾過はギ酸-ギ酸アンモニウム緩衝溶液で pH 3.2に調整した後、テフロン製フィルターホルダー上のフィルターによってライン上で行われる。フィルターは第1章と異なり、孔径 0.2 $\mu$ mのポリカーボネイト製 Nuclepore Filter (Costar Scientific Corporation)を用いた。この経緯については後述する。装置の各部品については第1章に述べた方法によりあらかじめ洗浄を行った。

## 2.2 洗浄法の再検討

基礎検討では、系内からの鉄の汚染によって空試験値が高く、検出限界は 0.05 nMにとどまっていた。そこで本装置の製作後、さらに系内を洗浄し空試験値を小さくすることを試みた。洗浄には以下の方法を用いた。試料の流路を1M 塩酸と0.1Mアスコルビン酸の混合溶液で満たして1~2日放置する。続いて高純度の1M塩酸溶液、MQWで順次流路を満たして数時間放置し、系内から鉄の溶出させた。



海水の精製についてもさらに検討を試みた。外洋の表層水にギ酸－ギ酸アンモニウム緩衝溶液を加えpHを3.2に調整した後、MAF-8HQ樹脂カラムに海水を通し精製を行った。この時、MAF-8HQ樹脂カラムは高純度の1M塩酸溶液、MQWでそれぞれ1日ずつ満たした後、用いた。MAF-8HQ樹脂カラムは連続して海水を流し続けると、樹脂表面から修飾した官能基が外れ海水をマスクするため、海水を2 L程度精製する毎に洗浄する必要があった。

前章で用いたテフロン製のフロロポアフィルターは親水性が弱く、取り扱いが困難であるという欠点があったので、ヌクレオポアフィルターの洗浄法についても再検討を行った。前述したように、有害金属測定用1M塩酸、1M硝酸、1Mフッ化水素酸の混合溶液中で、80 °Cで加熱洗浄を行った。続いてフィルターは1M塩酸、0.1Mアスコルビン酸の混合溶液中に24時間浸漬した。洗浄したフィルターは高純度の1Mの塩酸溶液に12時間浸漬した後、MQW中に保存した。この洗浄法を用いることにより、基礎検討では汚染により用いることが出来なかったフィルターの利用が可能となった。

### 2.3 自動分析装置における改良点

製作した装置では試料に緩衝溶液を加えた後、直接オートサンプラーに試料瓶をセットすることができる。そのため容易に汚染のない試料の取り扱いが可能となった。試薬は気泡が生じるのを防ぐため、混合前と後で恒温槽により室温以下(通常は18 °C)に調整された。このような温度の調整により、検出時におけるノイズやベースラインの変動が小さくなり、より安定な化学発

光検出が可能となった。

本自動分析装置については洗浄法の検討も行い、定量限界にも改善が見られた。第1章において、精製海水の空試験値は0.1 nMであるのに対しMQWでは検出されなかった。このことは、海水を流すことによって塩素イオン等の影響により、フロー系の様々な部分から鉄が溶出してくるためだと考えられた(特にテフロン製継手や3方電磁弁はTetrafluoroethylene(TFE)でできている完全には洗浄することは出来ない)。このため試料量を増やしても(20 mL以上)、空試験値の変動が大きくなり、検出感度を高くすることが出来なかった。2.2で述べた洗浄法を用いることにより、54 mLの試料量を用いても空試験値は低く収まり、検出限界を下げる事ができた。この理由はアスコルビン酸によって汚染の原因となっていた鉄(III)がより溶解度の高い鉄(II)に還元されたためであると思われる。精製海水の空試験値及び検出限界(3SD)はTable 2.1に示した通りである。

## 2.4 採水法の検討

海水中の微量元素について実試料を取り扱う際、採水法は極めて重要である。特に海水中の鉄の場合、採水法は分析法と同程度に重要であるといっても過言ではない。微量元素を測定する際の採水法の重要性が言われて久しいが、未だに試行錯誤が続けられているというのが実情である。本研究においても採水法の確立は大きな課題であった。現在、欧米の研究者の間では微量元素の測定を目的とする採水にはGo-flo型採水器とケブラーワイヤーを

用いるのが望ましいとされている。この採水器は塩化ビニル製でボールバルブによって蓋を開閉するので、採水器の内側で海水が直接金属の部分と接することはない。しかし日本の研究者の間では、この採水器は気密性に問題があり、巻き上げの途中で外の海水と混合する可能性が指摘されている。そこで本研究では近年開発されたレバーアクション型ニスキン採水器を用いた採水を試みた。Figure 2.2 にレバーアクション型ニスキン採水器を示した。この採水器の特徴は、通常のニスキン採水器と異なり蓋を開閉するためのステンレス製のバネを採水器の外に取り付け、採水した海水が直接金属製のバネに触れることを防いでいる点である。本研究ではこの採水器の内部をテフロンで塗装し、O-ringはパイトン製に取り替え、採水口についてもテフロン製、ダイフロン製に取り替えた。実験室において、テフロン塗装した採水器を海水で満たし溶出実験を行ったところ、鉄の溶出は見られないことを確認した。この採水器を用いて、白鳳丸KH93-3次航海(19)では実際に採水を行った。採水器の洗浄は以下のような手順で行った。アルカリ性の界面活性剤 Extran MA 01(Merk社)の3%溶液で採水器内部を1日浸漬した後、界面活性剤を洗い流しMQWで採水器内部を2~3回すすぐ。次に特級の濃塩酸溶液とMQWから0.1Mの希塩酸溶液を作成し、採水器内部を1日浸漬する。採水器内部はMQWですすぎ、さらにMQWで採水器内部を1日浸漬する。以上の洗浄を行った後、この採水器をCTD-RMS(Rosette Multi-Sampler System)に装着した。CTD-RMSはチタン製アーマードケーブルに接続され採水が行われた。採水が汚染のなく行われたかどうかについては、2つの観測点

(IR-01, IR-test)において、少なくとも海水中の鉄が0.2 nM以下であることにより確認した。表面の採水には、タイゴンチューブを用いたプラスチック製のペローズポンプを使用し、汚染を0.05 nM以下に抑えて採水可能であることを確認している。白鳳丸KH94-3次研究航海ではレバーアクション型ニスキン採水器の数に限りがあったため、通常のニスキン採水器とレバーアクション型ニスキン採水器との併用を試みた。先に述べたように、通常のニスキン採水器は蓋を開閉する金属製のバネが海水と接するので汚染の危険性が高いと言われている。そこで蓋を開閉するバネの代わりにシリコンチューブを用い、レバーアクション型ニスキン採水器と同様の改良と洗浄を行ったところ、少なくとも中深層水程度の鉄濃度であれば汚染なく採水が可能であることが分かった。但しシリコンチューブについては、繰り返し使用するとチューブの切断やシリコンチューブの伸びに伴う海水が漏れなどの問題が生じたため、十分な注意が必要であることも明らかになった。白鳳丸KH92-4次研究航海では、いくつかの採水器を試みたところ、ラジオアイソトープ用の試料を採取するのに用いられる大量浅層ポンプ採水器については汚染のないことが判明した。この採水器を用いることによって鉄に汚染されることなく300 m程度までの採水が可能であった。以上の採水法が各々の航海で適用され、実試料の測定が可能となった。

### 第3章 鉄の形態別定量法の基礎検討

鉄の存在状態については植物プランクトンによる利用性という問題から注目を集めている(20)。海水中に溶存の鉄(III)以外にも、コロイド状鉄(21-23)、鉄(II)(24-27)、有機態鉄(28-32)の存在が指摘されており、その形態は鉄の植物プランクトンへの取り込みに大きく影響すると考えられる。しかし、近年ようやく鉄の濃度そのものを測定できるようになったばかりであり、形態別分析についても未だ議論の分かれるところである。この問題に取り組むためには実験室レベルでの基礎検討を充分に行う必要があるが、現在は現場におけるデータを集めることに重きが置かれている感を否めない。そこで本研究では前章までに開発した鉄の自動分析法を用いて、形態別分析を行うための基礎検討を行った。

#### 3.1 試薬

##### 懸濁粒子

本研究では懸濁粒子からの鉄の溶出を調べるため、4種類の粒子を用いて実験を行った。

熟成した鉄の水酸化物コロイド(Aged Iron Hydroxide colloid, AIH)は次のような手順で調整した。1M 塩酸酸性の10 mg/mL 鉄(III)溶液 3 mLを500 mLの海水に加え、溶液のpHを1 M水酸化ナトリウム水溶液で6.5に調整した。この鉄の水酸化物の懸濁態は室温で2年半保存した。AIHは実験に用いる直前に超音波洗浄機で分散させた後、海水で $10^5$ 倍に希釈した。

生物起源粒子(Biogenic Particles, BP)として、国立環境研究所(NIES)の環境標準試料を用いた。NIES No.9は日本近海で捕集されたホンダワラ(Sargasso)から作られた粒子状試料である。この試料はホンダワラを蒸留水によって洗浄し、凍結乾燥、粉碎の後、ナイロンふるいを通して50 mesh以下の部分を集めたものである。鉄に関する保証値は $187\text{ }\mu\text{g/g}$ である。BP 1gを超音波洗浄機で海水1Lに分散させた後、実験に用いる直前に海水で100倍に希釈した。

堆積物粒子(Sediment Particles, SP)として地質調査所岩石標準試料を用いた。JSd-3は日本の河川堆積物を乾燥、粉碎したものである。鉄についての保証値は $30.7\text{ mg/g}$ である。SP 250 mgを500 mLの海水に超音波洗浄機で分散させた後、実験に用いる直前に海水で1000倍に希釈した。

新しく沈殿させた鉄の水酸化物 (Freshly Precipitated iron hydroxide, FP)は0.1M 塩酸酸性の18 mM鉄(III)水溶液を500 mLの海水に添加し、100  $\mu\text{M}$ 鉄(III)溶液にすることにより調整した。それぞれ1、3、5、7日間保存した4種類のFPは実験に使用する直前に、 $10^4$ 倍に希釈した。

### 有機配位子

キレート樹脂を用いた鉄の濃縮に対する有機配位子の影響を調べるため、市販のエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 (Ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid, disodium salt, dihydrate; EDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamine-

N,N',N'-triacetic acid; EDTA-OH)、ニトリロ三酢酸(Nitrilotriacetic acid; NTA)を用いた。これらの試薬は精製をせずそのまま用いた。それぞれの試薬はMQWにより10 mM、10  $\mu$ Mと順次希釈を行った。

### 3.2 実験手順

#### Total Dissolvable Iron (TD(Fe))

海水試料は試料採取後、汚染や器壁への吸着を防ぐため、濾過などの操作を行わず、直ちにギ酸-ギ酸アンモニウム緩衝溶液を加えpHを3.2に調整している。ギ酸-ギ酸アンモニウム緩衝溶液は10 M ギ酸と2.4 M アンモニア水溶液の混合溶液であり、海水試料100 mLに対して500  $\mu$ Lを加える。この操作を行った後、キレート樹脂で捕集した鉄の濃度を 易溶解鉄「Total Dissolvable Iron (TD(Fe))」とした。このTD(Fe)は溶存態鉄と粒子状鉄の一部を含んでいると考えられる。本研究では先に述べた4種類の粒子(AIH, BP, SP, FP)中のTD(Fe)について検討した。粒子を外洋の表面水に懸濁させた溶液を作成し、ギ酸-ギ酸アンモニウム緩衝溶液でpH 3.2に調整した。粒子からの鉄の溶解の時間依存性を調べるため、溶液は20 °Cで低密度ポリエチレン容器中に保存した。

#### Leachable Iron (L(Fe))

海水中の粒子状鉄には酢酸(25 %)などの弱酸によって溶出するLabile Fractionが存在することが報告されている(33)。少量の試料量からこの鉄の

Fractionを測定することを目的とし、3種類の粒子(AIH, BP, SP)について鉄の溶出挙動を調べた。粒子を懸濁させた外洋の表層水をギ酸-ギ酸アンモニウム緩衝溶液で pH 3.2に調整した後、高純度塩酸をAIH、BP、SPの3種類の粒子については0.01 M (pH 2.7)、0.05 M(pH 1.5)、0.1M(pH 1.1)になるように加え、SPについてはさらに0.02M(pH 2.3)、0.2M(0.69)となるように加えた。酸性にした溶液は電子レンジ中で試料100 mLに対し7分間の加熱を行った(約 100 °C)。冷却後精製したアンモニア溶液を加え、pHを再び3.2に調整した。全ての操作は洗浄したテフロン(PFA)瓶を用いて行った。この時粒子状鉄から希塩酸で溶出できた鉄を溶出可能な鉄「Leachable Iron (L(Fe))」と定義する。

### 3.3 懸濁粒子からの鉄の溶出の時間依存性

4種類の粒子からの20 °C での鉄の溶出について、その時間依存性を調べた。AIH、BP、SPについての結果はFigure 3.1に示した。TD(Fe)は、粒子を懸濁させた溶液をギ酸-ギ酸アンモニウム緩衝溶液で pH 3.2に調整して攪拌し、図中に示した時間放置した後に測定した。このpHでは溶液を1、2分置いておいたものと6時間放置したものとの間にはほとんど差は見られなかった。さらにこの溶液中のTD(Fe)は2、3日間はほとんど変化がなかった。また7日間おいたFPも室温でpH 3.2にすることにより速やかに溶解した。この4種類の粒子からのpH 3.2 での鉄の溶解は極めて速やかに平衡に達している。以上のことから、この条件下で各粒子から溶出する鉄は新しく沈



酸させた水酸化鉄と同じくらい溶出可能であると考えられる。pH 3.1の酸性にした海水でのエアロゾルからの鉄の溶解は2時間で平衡に達するという報告がある(34)。しかし本研究で用いた粒子からはそのようなFractionは見られなかった。AIH、BP、SPから溶出した鉄は添加した鉄の全量のわずか6.5%、7.4%、1.5%であった。このようにサンプリング後速やかに pHを3.2に調整し、3日以内に分析を行えば、溶存鉄と粒子状鉄のLabileの部分の合計としてTD(Fe)を測定することが可能であると思われる。熱力学的な平衡から、溶存鉄だけでなくコロイド状の鉄も植物プランクトンにとって利用可能であるという報告もいくつかあり(35, 36)、易溶解鉄、TD(Fe)は生物の利用可能な鉄であると期待される。

### 3.4 懸濁粒子から溶出可能な鉄

前述の方法を用いて、懸濁粒子からの鉄の溶出についてpHとの関係を調べた。結果をFigure 3.2に示す。これらの実験は、AIHについては3回ずつ、BP、SPについては5回ずつ測定を行った。Figure 3.2においてsymbol、error barはそれぞれ繰り返し測定の平均値、標準偏差を示している。

熟成した鉄の水酸化物(AIH)はpH 2.7以下ではほぼ完全に溶解した。試料海水に添加した総濃度約 11 nMの鉄の内、9.7 nMが溶解しており、本方法でほぼすべての鉄が溶解したと考えられる。

生物起源粒子(BP)については、pH 1.5以下で鉄の溶解は一定の値となった。粒子が全て定量的に分散されたとして保証値から計算すると、鉄の総濃

度は約 34 nMであるが、溶出したのは9.6 nMのみであった。この差の原因としては、まずBPが容器の壁面への吸着し易く、分散が不十分であったと考えられる。もう1つの原因としてはBP中の鉄に不溶な部分が存在するということが考えられる。鉄の溶出が一定になるpHはAlHよりBPの方が低いことから、ホンダワラに取り込まれた鉄の一部は不溶な形になっており、海水中では再生しないのではないかと考えられる。この結果とは逆に、近年 Hutchinsらはラン藻やケイ藻について調べた結果、植物プランクトンに取り込まれた鉄は容易に再生すると報告している(37)。本研究で用いたホンダワラは主に沿岸に分布する褐藻類であり、外洋の植物プランクトンに関する研究と比較するのは問題がある。今後採取後すぐに処理をした外洋の植物プランクトンについて検討する必要があると思われる。

堆積物粒子(SP)からの鉄の溶出はpH 1.5以下で一定となる。試料海水中の鉄の総濃度は保証値を基に計算すると 28 nMとなるが7.3 nMのみ溶出されている。アルミノケイ酸塩の格子中に含まれる不溶な形の鉄が多く存在し、希塩酸を用いた処理では分解出来ないと考えられる。

本研究では、pH 1.5に調整して加熱し溶出させた鉄の濃度を、懸濁粒子からの溶出可能な鉄、L(Fe)と定義した。この L(Fe)はこれまで幾つかの報告があるHAc Leach Fe(25 % 酢酸によって溶出される粒子状の鉄)と比較されるべきであろう(38-40)。しかし現在のところ、本研究で取り扱ったような少量の試料のFiltrateを汚染なく操作してHAc Leach Feを測定し、L(Fe)と比較するのは困難である。今後の課題として検討されるべき問題である。

HAc Leach FeはそもそもChesterとHughesらが海洋堆積物を25 % 酢酸溶液で溶出させた報告に基づいている(41,42)。彼らの方法はコロイドとして堆積物に取り込まれた鉄の一部を酢酸によって溶出させているということ述べているにすぎない。本研究のL(Fe)は溶存鉄、Labile鉄だけでなく熟成した水酸化鉄(AIH)も含んだ鉄の濃度、いわゆるHydrogenous鉄を測定できると考えられる。Hydrogeneous鉄は太陽光による光還元、溶解という過程を通して、生物に利用される可能性が考えられており(43,44)、今後さらなる検討が必要である。

### 3.5 有機配位子の効果

キレート樹脂 MAF-8HQを用いた前濃縮における有機配位子の効果を調べるため、EDTA、EDTA-OH、NTAを用いて実験を行った。試料溶液は有機配位子の添加後、pH 3.2、20 °Cで6時間以上放置してから測定を行った。1 nMの鉄を含む試料溶液に有機配位子を添加した結果をFigure 3.3に示した。EDTAを1 nM、EDTA-OHを5 nM、NTAを10 nM添加した場合、鉄の捕集率に明確な減少は見られなかった。さらに多量の有機配位子を添加すると捕集率は低くなった。EDTA、EDTA-OHについては20 ~ 30 nM存在する場合捕集率は急激に減少したが、NTAの場合は1  $\mu$ M添加しても捕集率は75 %までにしか減少しなかった。pH 3.2におけるEDTA、EDTA-OH、NTAの鉄(III)に対する条件安定度定数はそれぞれ、14.8、11.0、9.2であった。配位子の種類によっても異なると思われるが、pH 3.2での条件安定度定数が9.2

以上の値をとる有機配位子が、鉄濃度の10倍以上存在する場合特に捕集率が急激に減少する可能性が考えられる。

天然に存在する有機配位子は近年 Cathodic Stripping Voltammetry (CSV)を用いた方法によって検討が進められている。大西洋では、天然に存在する配位子のpH 6.9における条件安定度定数は18.8～21.2であり、配位子の濃度は海水中の鉄の総濃度の2.2～6.1倍であるという報告がなされた(28)。先の実験に用いたEDTA、EDTA-OH、NTAのpH 6.9での条件安定度定数はそれぞれ、22.3、16.8、13.0であり、もし報告と同程度の有機配位子が存在するとすれば、本研究で用いられたキレート樹脂濃縮法では海水中の鉄はほとんど捕集できないことになる。紫外線照射による海水中の有機物の分解法と本法を組み合わせるなど、さらに詳しく海水中の鉄の存在形態を調べる必要がある。

### 3.6 実試料への適用 ～東シナ海での試料について～

3.4で述べた懸濁粒子からの鉄の溶出法を東シナ海で採取した実試料に適用した。試料の採取は海洋科学技術センターの研究船「かいよう」による Ocean LIDAR航海において1994 年に行われた(45)。東シナ海は大陸に近接した海域であり、外洋に比べて鉄濃度は比較的高いことが予想されたので、採水器は通常型のニスキン採水器のパネをシリコンチューブで置き換えたものを用いた。Figure 3.4 にSt. 6 (28° 00' N, 127° 30' E)での鉛直分布を示した。濃度範囲は1～10 nM程度であり、太平洋などの外洋域に比べて高い値

を示している。特に表層と深層で濃度が高くなっていることが分かる。形態別に見ると、表層においては TD(Fe) と L(Fe) の間に大きな違いは見られない。深層において特に 700 m 以深から TD(Fe) が増加するのに伴い L(Fe) と TD(Fe) の差も増大している。同じ測点におけるマンガンの分布を Figure 3.4 に示す。マンガン濃度についても深層で濃度が上昇する傾向が見られるが、鉄に比べて全体的に濃度は低くなっている。本研究では詳しくは述べないが、マンガンについても溶出可能な部分を測定を行った。鉄に比べてマンガンではその形態別の濃度に差がほとんどない。堆積物中の間隙水では一般的にマンガンの方が鉄より溶出しやすいため、深層で鉄の濃度の方が高いこの海域では間隙水からの溶出によって鉄が供給されているとは考えがたい。L(Fe) と TD(Fe) との間に明確な差が生じていることから考えると、堆積物などの巻き上がりによって粒子状の鉄が供給されているのではないかと考えられる。

## 結言

第1章において海水中の極微量鉄を測定するため、キレート樹脂を用いたカラム濃縮法とルミノール-過酸化水素系化学発光法をフロー系で組み合わせた自動分析法の検討を行った。試薬の精製、流路の洗浄を徹底的に行うことにより、高い検出感度を得た。オキシシン系キレート樹脂MAF-8HQを合成することにより、鉄の汚染なく海水中の鉄を濃縮することが可能となった。これらの結果、海水18 mLから0.05 nMの鉄を自動で測定することが可能となった。

第2章では前章で開発した分析法を基に鉄の自動分析装置を開発した。系の洗浄法や測定条件の改良により、更に低濃度の鉄の測定が可能となり、検出限界は海水54 mLに対し0.01 nMとなった。また開発した鉄の自動分析装置を外洋の観測に適用するため、採水法も併せて検討した。

第3章では鉄の形態別分析を行うための基礎検討を行った。海洋に存在する4種類の粒子状物質を準備し、その海水中での溶出挙動を検討した。この結果、試料をギ酸-ギ酸アンモニウム緩衝溶液でpH3.2に調整して測定する易溶解鉄(Total Dissolvable Iron)と、pH1.5に調整後加熱することによって溶出可能となる鉄(Leachable Iron)とに分別出来ることが明らかになった。また有機配位子がキレート樹脂濃縮に与える影響についての検討を行い、有機態鉄と本測定法との関係を明らかにした。鉄の形態別分析は東シナ海で採取した試料に適用を行った。

---

**Table 1.1 Optimal Conditions for Chemiluminescence**

Luminol	0 . 7 mM
TETA	0 . 3 mM
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0 . 7 M
pH	9 . 5
Reaction Coil	1 . 9 m ( 1mm i.d. Flow rate 4.4mL/min)

---

**Table 1.2. Interference of Other Metals to Chemiluminescence**

metal	conc.	relative intensity <sup>a</sup>	metal	conc.	relative intensity
Cu(II)	1 mg/L	0.20	Tl(I)	1 mg/L	0.050
Co(II)	1 mg/L	0.11	Bi(III)	1 mg/L	0.025
Ni(II)	1 mg/L	0.22	Zn(II)	1 mg/L	0.0075
Cr(III)	100 µg/L	2.4	Cd(II)	1 mg/L	0.010
Pb(II)	1 mg/L	0.44	Al (III)	1 mg/L	0.035
Mo(VI)	1 mg/L	0.21	Mn(II)	10 µg/L	3.3
Ti(IV)	1 mg/L	0.025	Fe(II)	500 ng/L	0.49

<sup>a</sup> relative intensities are relative to the intensity of 1 µg/L Fe(III).



**Table 2.1. Detection Limits for Seawater Samples (54mL)**

Sample	n <sup>a</sup>	Blank value / nM	RSD <sup>b</sup> / %	Detection Limit <sup>c</sup> / nM
Purified Seawater	10	0.055nM	5.9	0.0098
Purified Seawater + 0.05nM Fe(III)	8	-	6.6	0.0099

<sup>a</sup> n = Number of replicates

<sup>b</sup> RSD = Relative Standard Deviation

<sup>c</sup> Detection Limit = three times the standard deviation for replicate analyses

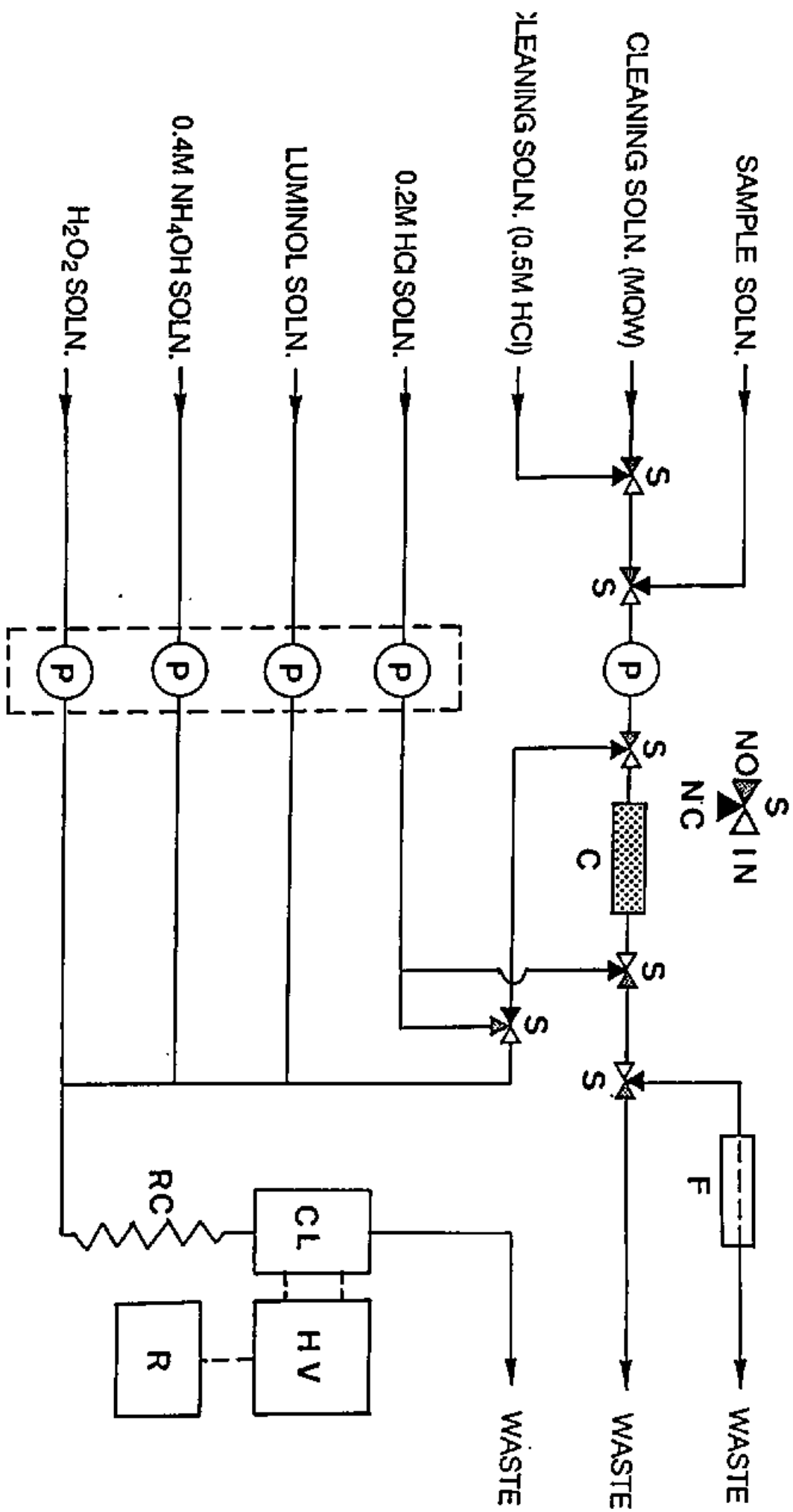


Figure 1.1. Schematic diagram of the flow concentration and CL detection systems for automatic determination of iron (III) in seawater : P, peristaltic pump; V, solenoid valve; MAF, MAF-8HQ resin column; RC, reaction coil; CL, CL detection cell; HV, high voltage supply; R, recorder; FM, flow meter.

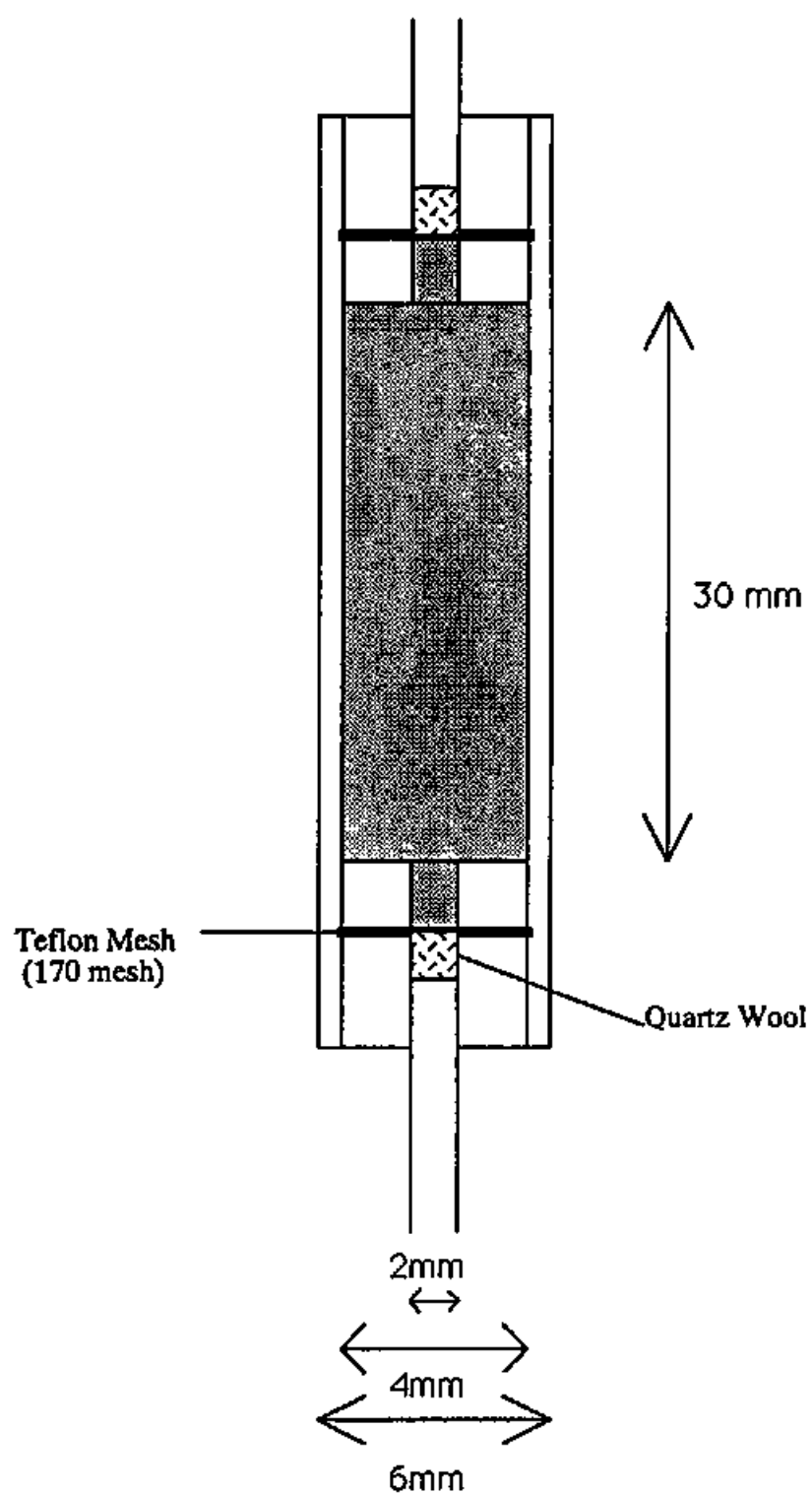


Figure 1.2. Scheme of concentration column

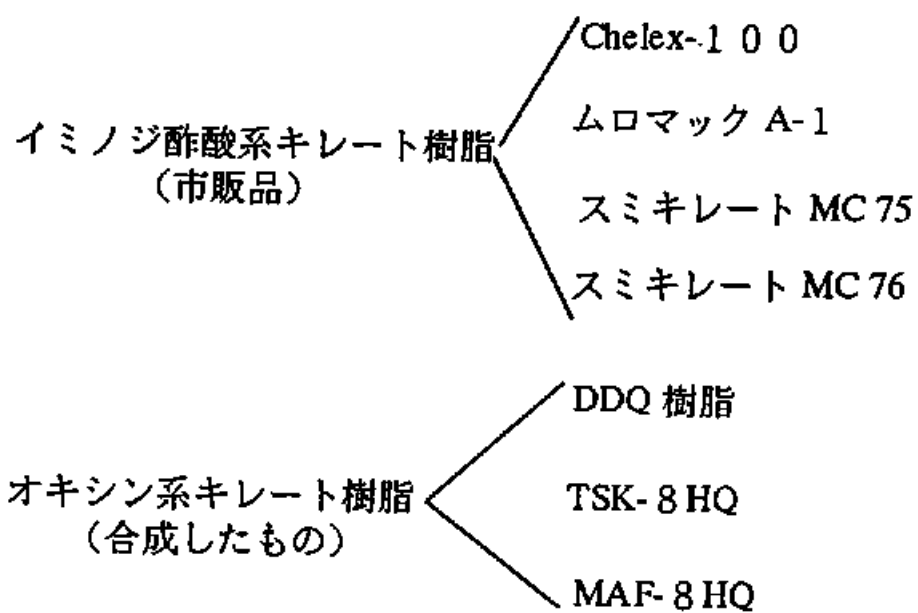


Figure 1.3. キレート樹脂の分類

MAF-8HQ (8-quinolinol-immobilized fluoride containing metal alkoxide glass) の合成法

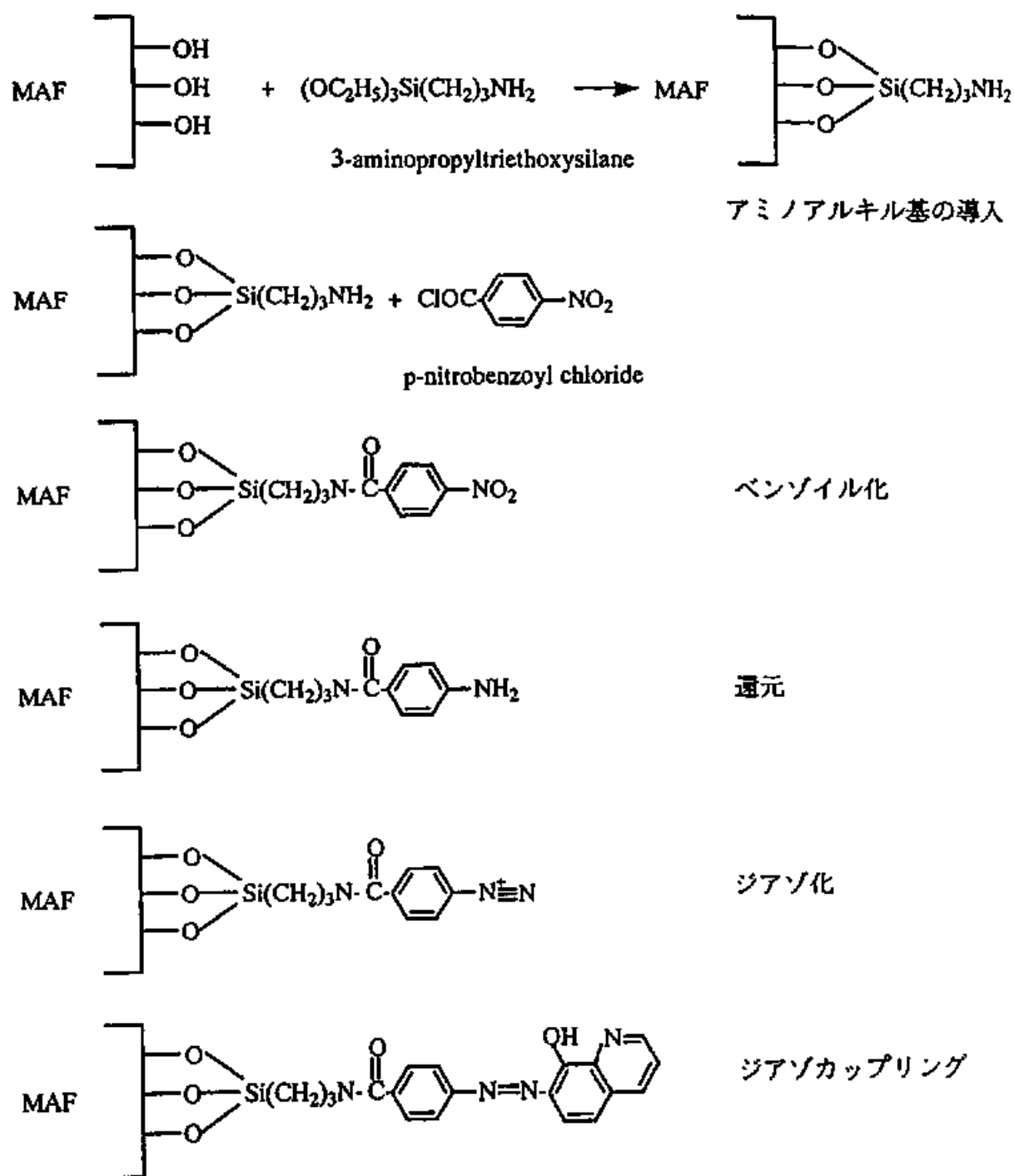


Figure 1.4.  
 MAF-8HQ(8-quinolinol-immobilized fluoride containing metal alkoxide glass)  
 の合成法

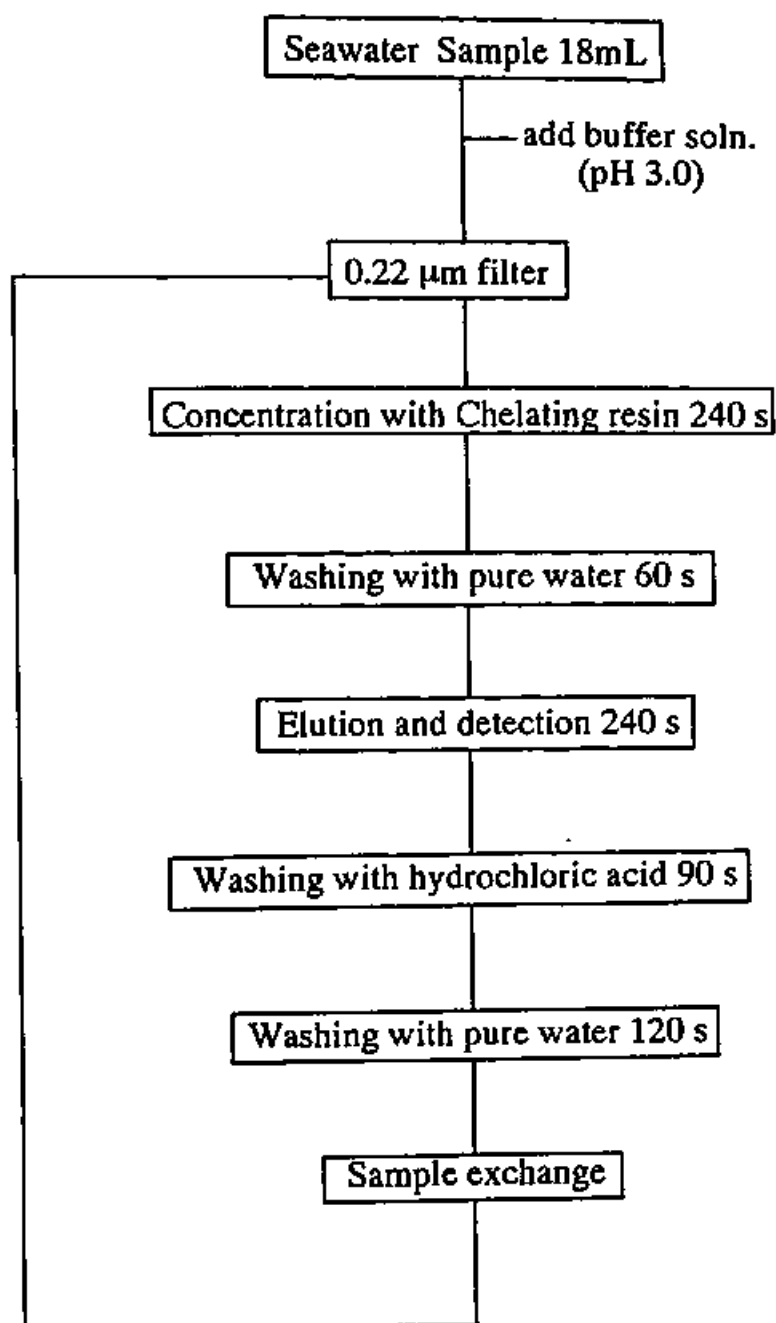


Figure 1.5. Flow chart of the analytical procedure for the automatic determination of iron (III) in seawater.

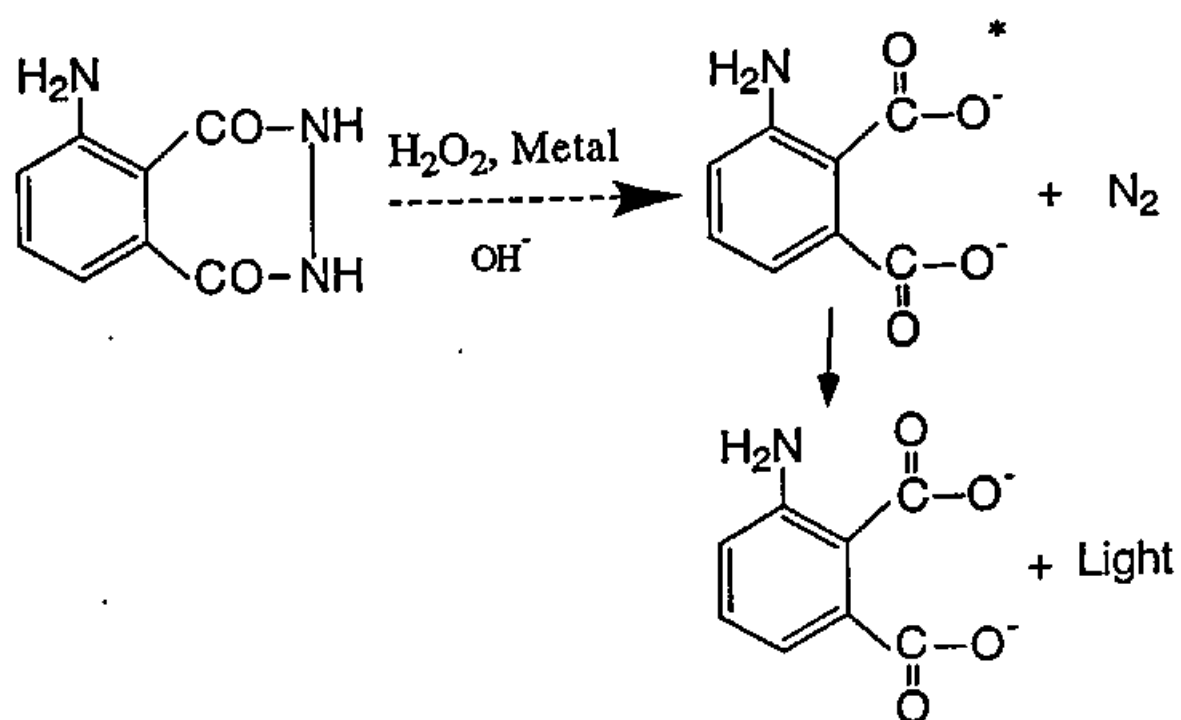


Figure 1.6. ルミノール-過酸化水素系化学発光の原理

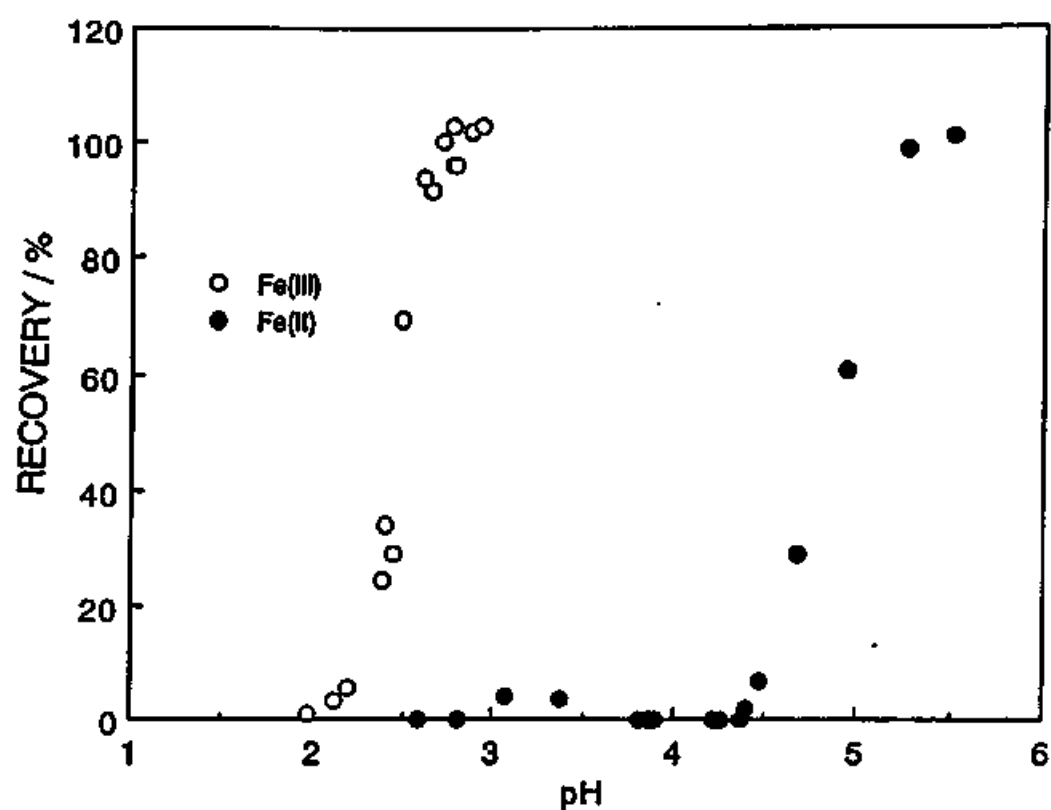


Figure 1.7. Relationship between pH and the recovery of metal ions in seawater: metal concentration=100 ng/L.



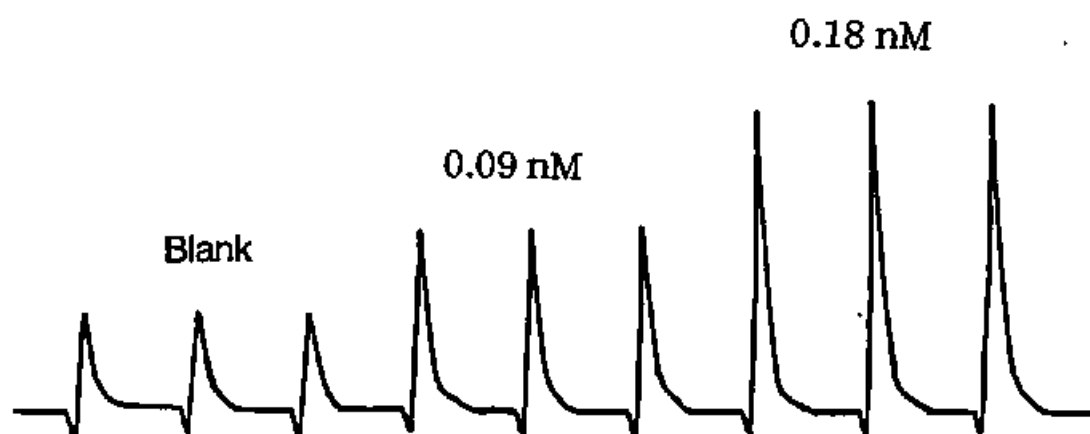


Figure 1.8. Recording chart of measurement for Fe(III).

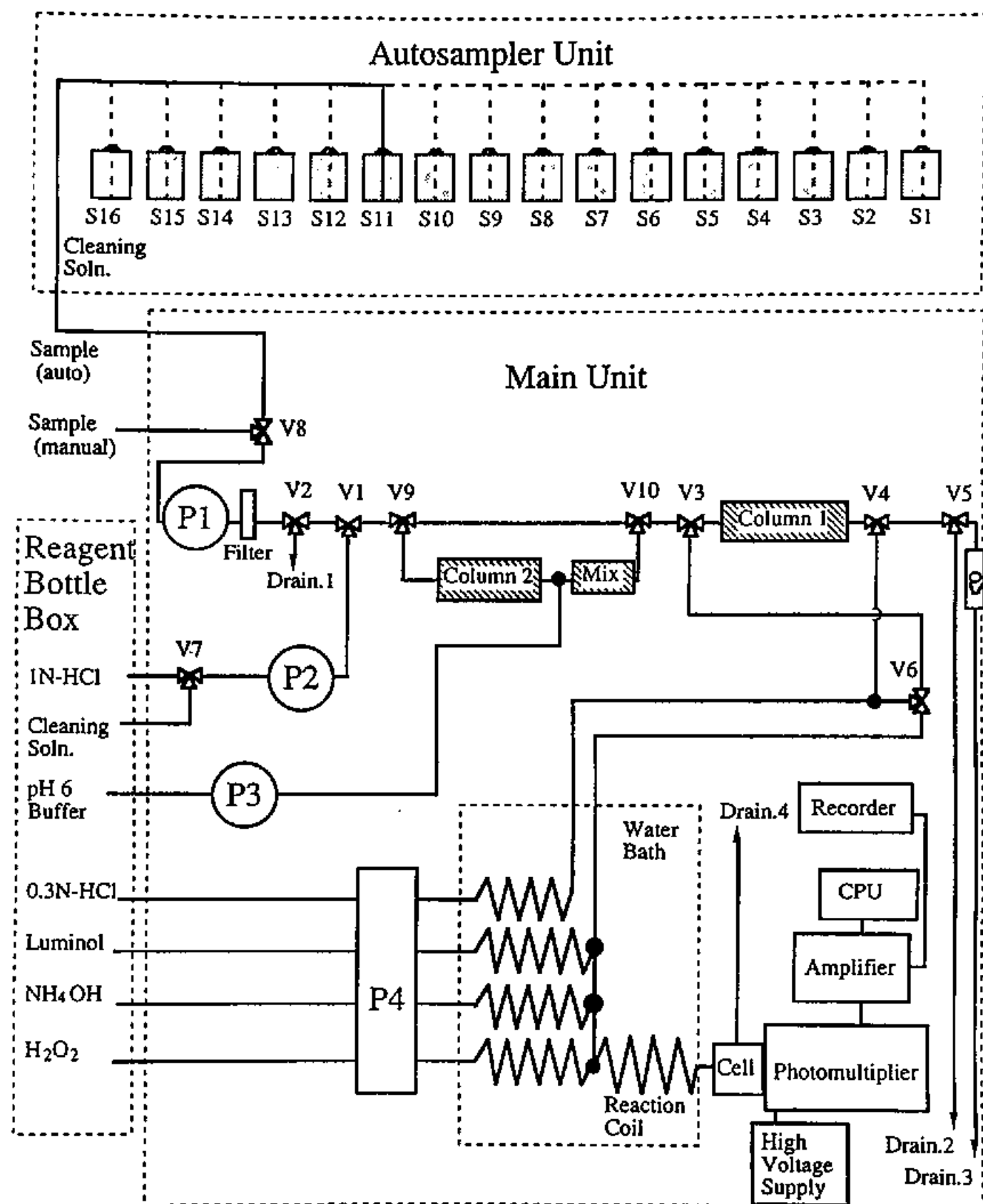


Figure 2.1. Schematic diagram of the automatic analyzer for iron in seawater. P1-P4, peristaltic pumps; V1-V10, three way solenoid valves; column 1 and column 2, MAF-8HQ resin; S1-S16, 125 mL sample bottles; Mix, mixing coil.

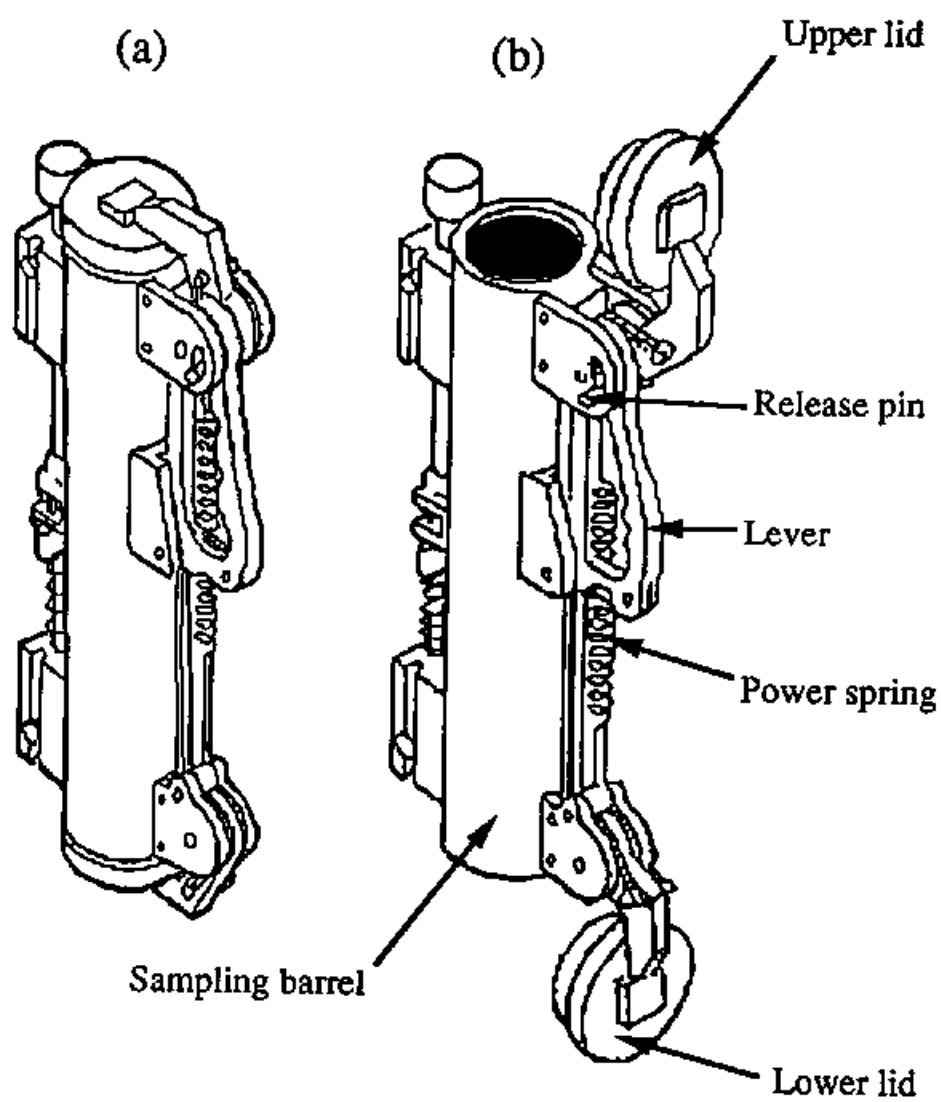


Figure 2.2. Lever action Niskin sampler, closed (a) and open (b).

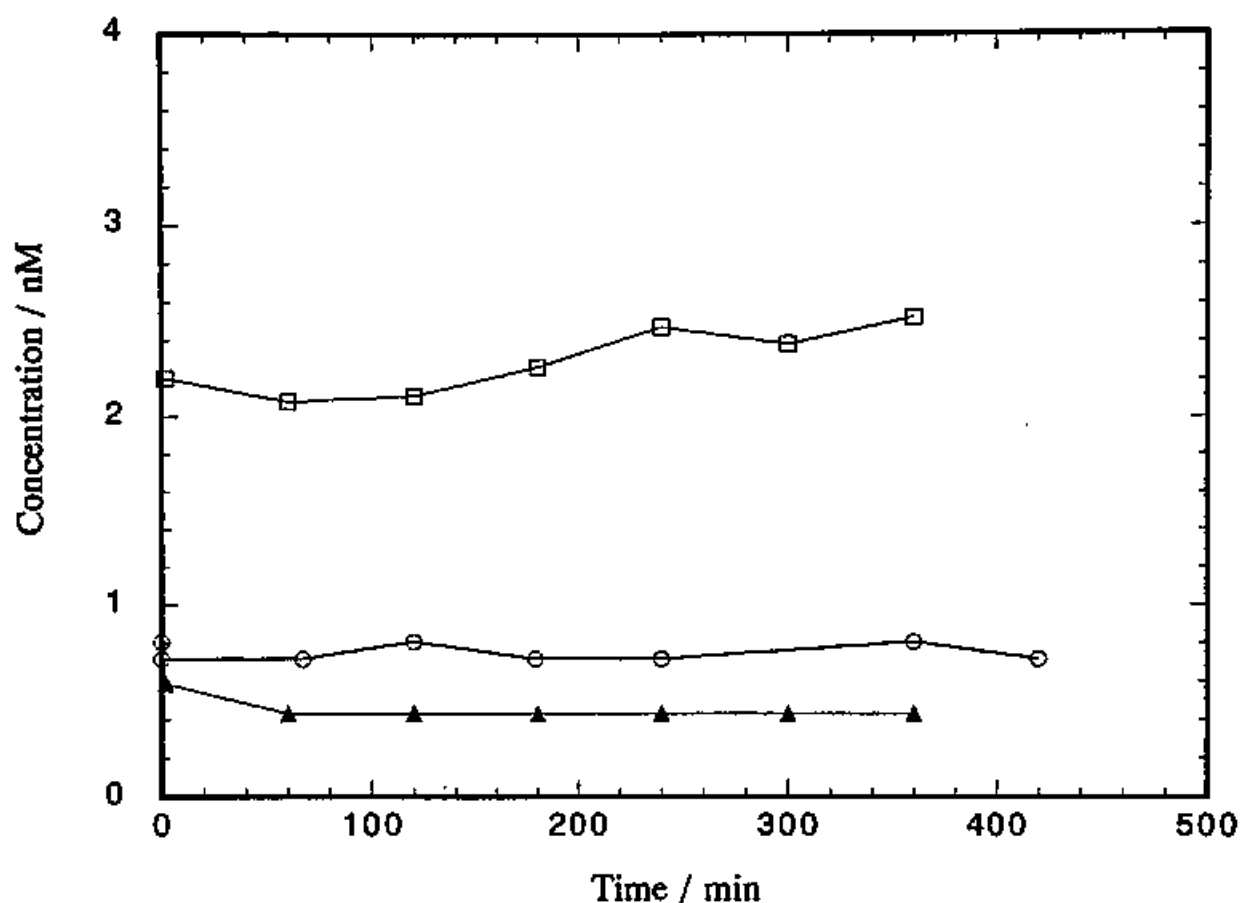


Figure 3.1. Dissolution rate of iron from suspended particles in seawater at pH 3.2. Total iron concentrations in the tested seawater were 11 nM for Aged iron colloid (○), 34 nM for Biogenic Particles (□) and 28 nM for Sediment particles (▲).

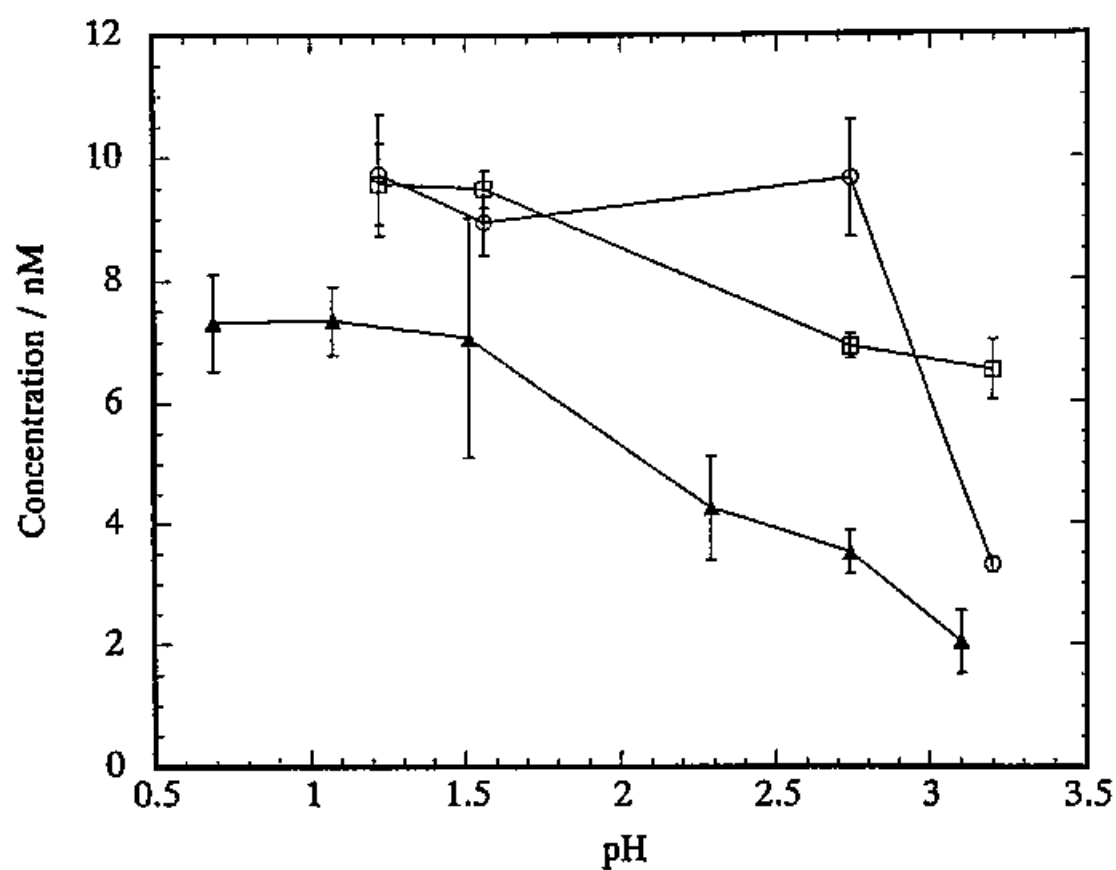


Figure 3.2. The pH dependence of dissolution of iron from suspended particles in seawater. (○) Aged iron colloid (AIH); (□) Biogenic particles (BP); (▲) Sediment particles (SP).

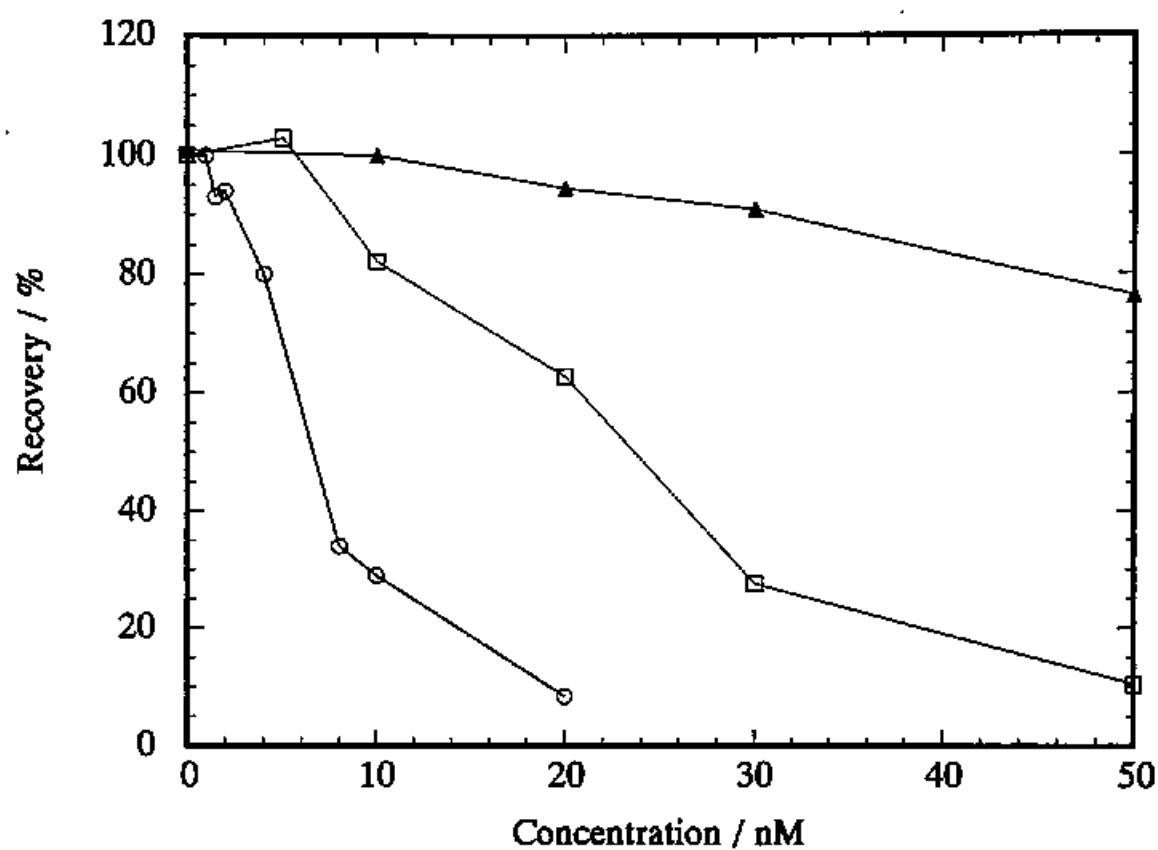


Figure 3.3. Effect of organic ligands on the preconcentration of iron in seawater with chelating resin for 1 nM of Fe(III). (○) EDTA; (□) EDTA-OH; (▲) NTA.

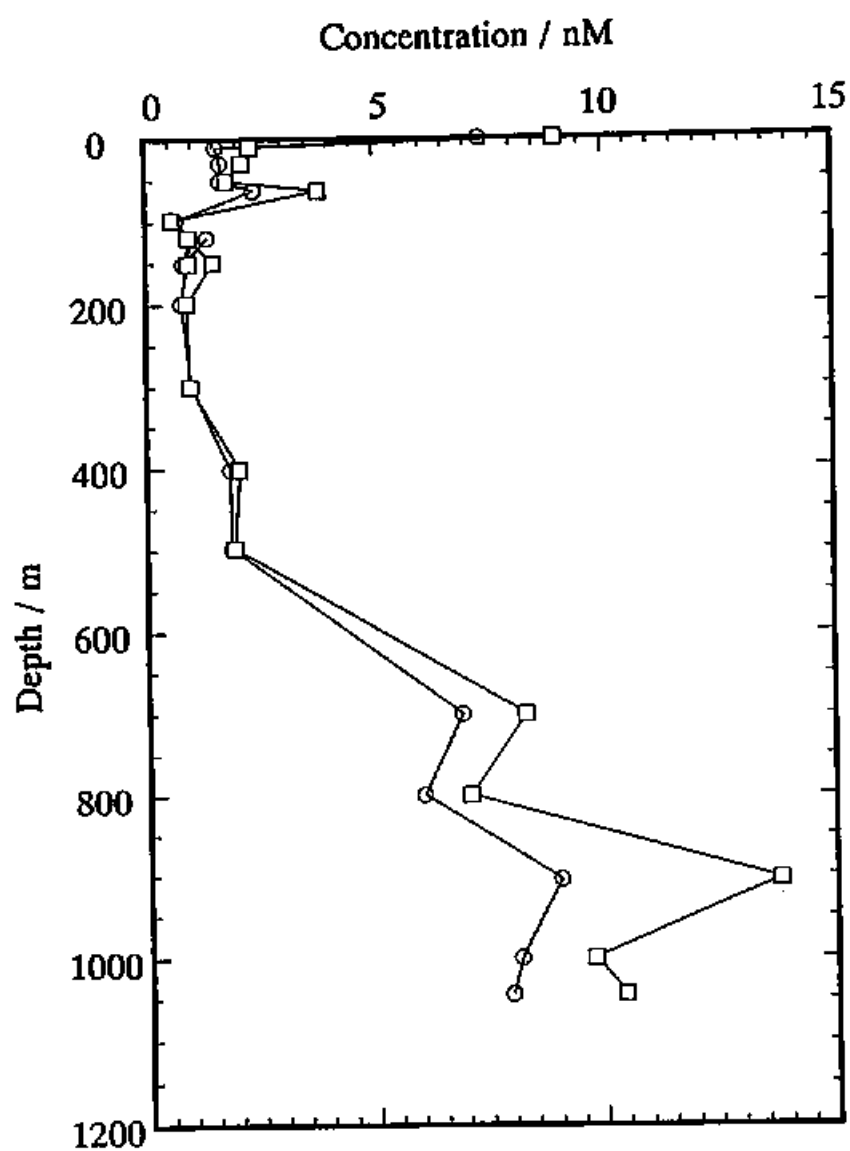


Figure 3.4a) Vertical profiles of iron in the East China Sea ( $28^{\circ} 00'N$ ,  $127^{\circ} 30'E$ ). (○) total dissolvable iron, TD(Fe); (□) leachable iron, L(Fe).

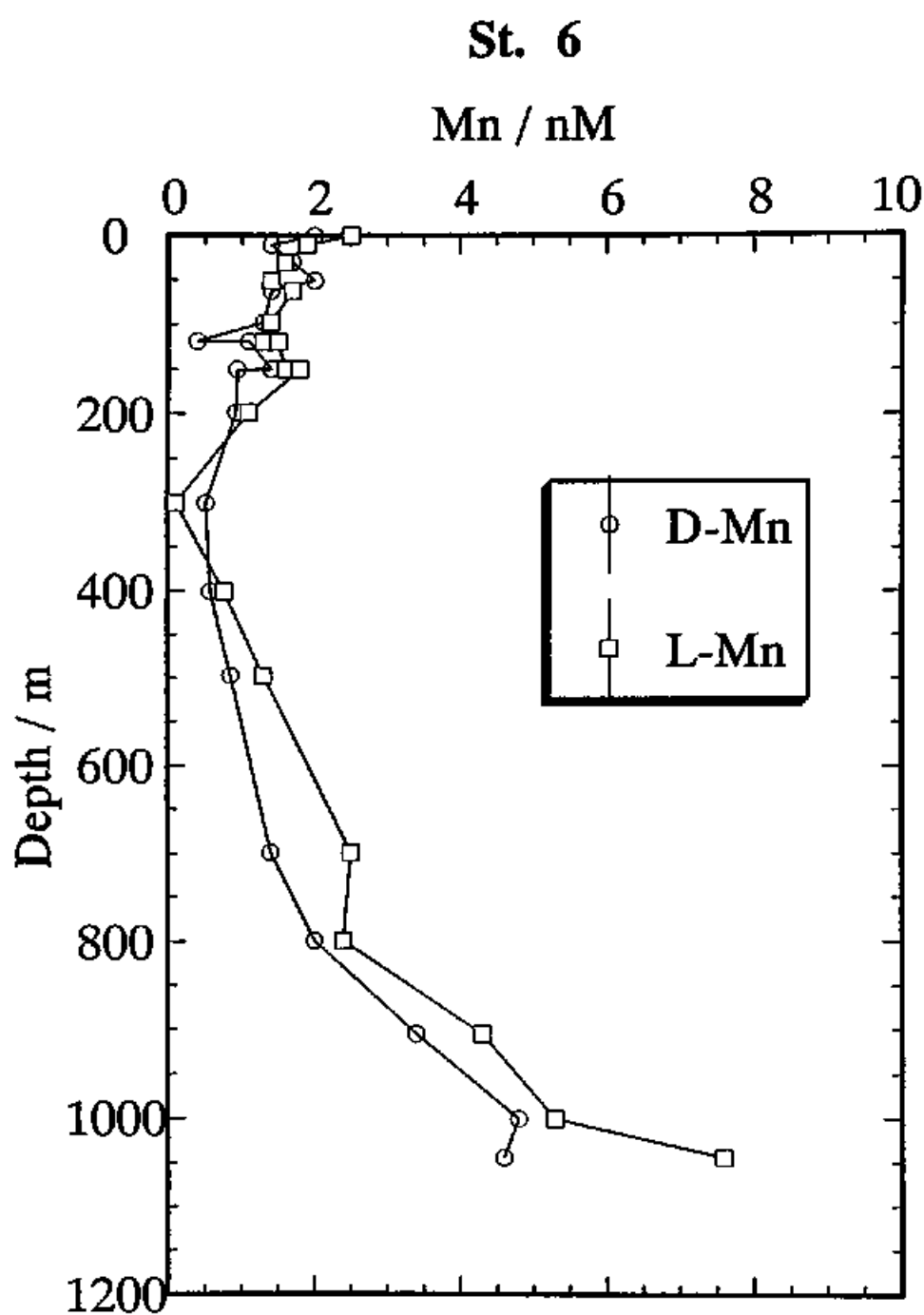


Figure 3.4b) Vertical profiles of manganese in the East China Sea ( $28^{\circ}00'N$ ,  $127^{\circ}30'E$ ). (○) dissolved manganese, D-Mn; (□) leachable manganese, L-Mn.



## 第2部 海洋における鉄の動態

### 緒言

海洋における鉄の動態については、Gordonらが最初に外洋における鉄の分布を示して以来(39)幾つかの報告がなされている(5,23,40,46-50)。特に注目すべきはMartinらの報告(5)であり、彼らは主にHNLC海域において鉄の分布を詳しく調べ、生物活動との関係から議論を行った。この議論の中から「鉄仮説」が導き出され、現在でも様々な試みが続けられている(3)。しかし、「鉄仮説」以後、海洋における鉄は生物との相互作用という観点(特に二酸化炭素問題)から議論されることが多く、鉄の地球化学的な動態については議論が進んでいない。第2部では海洋における鉄の分布から鉄の地球化学的循環(大気-海洋間の相互作用、生物活動との関連、底層における挙動、海溝域、沿岸域での挙動)について議論する。

外洋における鉄の一般的な鉛直分布として、Figure 1.0に白鳳丸KH93-4次研究航海のSt. Cで得られた鉛直分布を示す。表面で濃度が高く有光層中で速やかに濃度が減少し中層から深層にかけて濃度が増大するという栄養塩型の分布を示す。このような分布は太平洋や大西洋においても観測されており(23,33)、外洋域では一般的な分布であると考えられる。また対照として同地点におけるマンガンの鉛直分布と同地点よりやや北の測点におけるアルミニウムの分布を示す(51)。マンガンは基本的に表層で高く、深層に行くにつれ濃度が減少する除去型を示すが、溶存酸素極小層において濃度極大がみられる場合がある(33)。またアルミニウムもマンガンと同様に除去型の分布

を示す。マンガン、アルミニウムが除去型を示す原因としては大気などを経由して表層へ供給されたマンガン、アルミニウムが水柱中で不可逆的に除去されるからだと考えられる。このような分布を示す元素は、海水中で熱力学的に安定な形態が溶解度の低い酸化物や水酸化物であると言う共通した特徴を持っている。同様な特徴を持つ元素は他に鉛、コバルト、セリウムなどがあり、いずれも海洋においては除去型の分布を示すことが知られている(1)。以上の元素の平均滞留時間は短く、海洋においては除去されやすい性質を持っていることが分かる。同様な考え方を適用すると鉄も熱力学的には鉄(III)が安定であり水酸化物を作るため溶解度は低い。除去型を示す条件を備えているが、実際の観測では栄養塩型の分布を示す。海洋の植物プランクトンにとって鉄が必須元素であることが大きな要因であると考えられるが、鉄の鉛直分布を支配する要因について、定量的な説明をすることは現段階では困難である。そこで第2部では、外洋における鉄の分布をアルミニウムやマンガンの分布と比較し、その挙動を大気からの供給、生物活動、底層の影響と関連付けながら議論する。なお、以下で議論する鉄は全て、第1部第3章に記した易溶解鉄(Total Dissolvable Iron)を指すものとする。採水法は第1部第2章に示した方法を用いた。

## 第1章 表層における鉄の挙動

### 1.1 海洋表面における鉄の分布

白鳳丸KH92-4次航海においては南西太平洋からタスマン海にかけての海域で観測を行った。その航跡図をFigure 1.1に示す。主に表層水の分析を行ったので鉛直分布を示す(Figure 1.2、Figure 1.3)。Figure 1.2は南西太平洋の結果、Figure 1.3はタスマン海での結果である。両海域において特徴的なことは、表面水の濃度が高く水深5 m程度で0.1 nM以下に減少しているということである。表層で鉄濃度が高くなることはBrulandらによっても報告されていたが(33,48)、これ程の急激な減少が見られた海域は他にない。季節的温度躍層は海域によって異なるが、表層10 mはいずれの海域でも季節的温度躍層より上であった。表層10 mは主に吹送流による混合層であり、その混合層の拡散係数についてはいくつかの報告例がある。角皆らによると北太平洋表面水の鉛直渦拡散係数は平均値が数十 $\text{cm}^2/\text{sec}$ で、その値は5～10日位の現象を反映している(52)。これまでの培養実験の結果などから、表層の混合速度以上に植物プランクトンによる取り込み速度が速いとは考えられず、定常状態として鉄の急激な減少を捉えることはできない。従って、一時的な現象としてのみ説明が可能だと考えられる。鉄の外洋への供給は主に大気を通して行われると考えられるが、西部南太平洋への最も大きな供給源はオーストラリアの砂漠地帯である(53)。秋期にはオーストラリアにおけるDust Stormの頻度が急激に多くなり(54)、海洋表面への供給も高くなる(53)。それ故、今回観測された海洋表面での高濃度の鉄は一時的に大気を通

じて供給されたものであると考えられる。その変動を定量的に追跡するためには定点における連続観測が必要であり、今後の課題である。

## 1.2 鉄とアルミニウムの分布の相違

次に鉄とアルミニウムの分布の違いについて考察する。白鳳丸KH92-4次航海では下島によって表層水中のアルミニウムも測定されている。その結果によるとアルミニウムについては季節的温躍層上部では濃度が一定であり、表層の鉛直混合が分布を決定していると考えられる(55)。また、鉄についての表層 10 mでの濃度変化は大気からの一時的な供給によると考えられるが、アルミニウムには対応するような濃度変化は見られなかった。鉄とアルミニウムの表層における挙動の違いを見るために表層 100 mにおける滞留時間を検討した。滞留時間は

$$T = D_{\text{metal}} \times 100 \text{ m}^3 / F_{\text{metal}}$$

$D_{\text{metal}}$  は表層100 m での平均濃度

$F_{\text{metal}}$  は表層へ供給される金属元素のフラックス

を示す。

$D_{\text{metal}}$  は白鳳丸KH92-4次航海の実測値から、 $F_{\text{metal}}$ はDuceら(1991)のデータから求めた(56)。ここでは鉄、アルミニウムの供給は大部分が大気から供給されるという前提条件を基に計算を行っている。これまでの外洋域での報告(51,56)から鉄、アルミニウムの供給は主に大気を通じてなされることが分かっており、今回は沿岸海域を除いた地点でのデータを対象とした。その

結果をTable 1.1に示す。大気からの供給についてはアルミニウム降下量を基準に地殻存在比(57)から鉄降下量を求めている。Table 1.1にあるように鉄の滞留時間がアルミニウムと比べてはるかに短いことが分かる。また表層に存在する高濃度(0.3 ~ 0.5 nM)の鉄は年間降下量の1~2 % であり、秋期の一時的供給によって説明可能であろう。アルミニウムの1年間の降下量は表層100 mの全量の1 / 5に過ぎず、たとえ大陸からの供給量の多い秋期であってもその一時的な降下が表面混合層における濃度勾配となって現れてくることはない。Table 1.1はOriansらのアルミニウムにおける北太平洋の値(約4年, 51)と近い値を示しており、外洋では一般的な値と思われる。鉄については外洋表層では滞留時間は短く、生物活動がその除去に深く関わっていると考えられる。

表層において鉄の除去速度がアルミニウムより速い要因は、植物プランクトンによる取り込みと、沈降粒子への吸着という2つが主に考えられる。粒子への吸着については、粘土鉱物などの無機物粒子と生物起源の有機物粒子(生物起源粒子)があると考えられる。しかし、粘土鉱物の供給は主に大気を通じたエアロゾルの降下によるため、海水中に溶存鉄を供給する機構とほぼ同じと考えられ、表層では吸着による除去量より供給量の方が大きくなければ供給源とはなり得ない(58)。従って、吸着する粒子としては生物起源粒子が主要であると考えられる。鉄はアルミニウムに比べ、加水分解定数及び有機配位子との錯生成定数が高く吸着除去されやすい。また鉄は植物プランクトンの生育に不可欠であるのに対し、アルミニウムは隔離水域の実験におい

てケイ藻のブルームと共に除去されたというデータ(59)もあるが、実際に植物プランクトン中へ取り込まれているという報告は見られない。粒子への吸着においても植物プランクトンによる取り込みにおいてもアルミニウムより鉄の方が強く影響を受け、除去されやすいことは明らかである。鉄の表層における除去過程については、植物プランクトンによる取り込みや生物起源粒子への吸着などの要因が複雑に関係しており、現在でも様々な観点から検討されている。この問題については第2章において、鉄添加培養実験の結果から考察する。

### 1.3 タスマン海におけるHNLC海域

KH92-4次航海では、タスマン海においても表層で硝酸塩が十分に残っているHNLC海域が見られ、鉄が植物プランクトンの制限因子となっている可能性がある。表層に硝酸塩が残っている海域では鉄濃度が検出限界以下( $<0.05\text{nM}$ )であることが多い。植物プランクトン中のN:Fe比の外洋での値5000:1(6)を用いると、硝酸塩が $0.25\text{ }\mu\text{M}$ 以上存在する海域は鉄が制限因子となる可能性がある。該当する測点としてはSA-14, 15, 16が挙げられる(Figure 1.4)。この3点では $1\sim3\text{ }\mu\text{M}$ 程度硝酸塩が表層に存在しており、HNLC海域と言える。植物プランクトン中のN:Fe比は海域によって異なることが予想されるが、これまで外洋で報告されたN:Fe比の最小値(15000:1, 60)から考えても十分に硝酸塩は表層に残っている。同じ海域におけるこの相違については、鉄の表層への供給の相違が1つの大きな要因であると考え

られる。鉄は表層で枯渇しており大気からの供給の差を明確に示さないが、アルミニウムは滞留時間が5年程度であり、表層水中の濃度が年間の大気からの供給量の差を反映すると考えられる。下島によると表層100 mの平均のアルミニウム濃度は他の海域では8~12 nM存在したが、SA-14, 15, 16では6~8 nMしか存在しない(55)。SA-14, 15, 16はオーストラリア大陸の南端近くに位置し、大陸の砂漠地帯からの鉱物粒子の供給が少ない海域であること(54)をアルミニウム濃度が反映していると考えられる。しかし、表層水中の栄養塩濃度は深層からの栄養塩の供給量にも関係するため、定量的な評価は今後の課題である。さらにSA-17でも表面に硝酸塩が存在するが、鉄の鉛直分布を得ていないので鉄が制限因子であるとは言い切れない。しかし、アルミニウムの平均濃度が6 nM程度であることからSA-14, 15, 16と同じように鉄が制限因子である可能性は十分ある。

## 第2章 中深層における鉄の挙動

本章では主に白鳳丸KH93-4次研究航海におけるデータを基に議論する。白鳳丸KH93-4次研究航海の航跡図はFigure 2.1の通りである。

### 2.1 植物プランクトンによる鉄の取り込み

前章では表層におけるアルミニウムと鉄の挙動の相違から議論を行ったが、中深層では両元素の挙動は全く異なる。アルミニウムが除去型の鉛直分布を示して不可逆的に除去されていくのに対し、鉄は中深層で再生する栄養塩型の分布を示す。鉄をアルミニウムと比較した場合、最も大きな相違点は鉄が表層において植物プランクトンによって取り込まれるということである。そこで、中深層における鉄の挙動を考える前に、船上での培養実験の結果から、表層における鉄の除去過程として植物プランクトンによる鉄の取り込みを考察する。白鳳丸KH93-4次研究航海において、武田は外洋の表面水を用いて船上で鉄添加培養実験を行った(61)。その実験法については詳しい報告がある(62)。その結果、北西太平洋の観測点St. AではFigure 2.2に示したようなクロロフィル濃度の増加に対応した鉄の取り込みが見られ、

$dC/dt = kC$  とした時、

取り込み速度として $-0.16/\text{day}$ を得た(61)。St. Aは表層で硝酸塩が $11 \mu\text{M}$ 程度残っており、HNLC海域の特徴を示している。鉄添加培養実験からも植物プランクトンの増殖が見られ、鉄が一次生産の制限因子である可能性が高い海域である。培養実験の結果から、鉄濃度の半減期( $t_{1/2}$ )は4.5日であった。



実験は5日間行われたが、その間は鉄濃度は単調に減少した。5日目以降についてはデータがないため、そのまま取り込みが続くかどうかは明らかではない。同じKH93-4次航海においては赤道湧昇域のHNLC海域でも培養実験が行われたが、3日目以降取り込み速度は急激に遅くなっており、添加した鉄が全て取り込まれるわけではないと予想される。他の研究者の実験においても同様の結果が得られている(8, 63)。Figure 2.2には同じく白鳳丸KH93-4次研究航海で行われたSt. Bでの培養実験の結果を示す(61)。St. Bは貧栄養の海域であり、鉄を添加しても植物プランクトンの増殖は見られなかったが、鉄濃度は減少した。クロロフィル濃度の増加に対応しない鉄の取り込みは他の海域でも見られ(61)、HNLC海域以外でも植物プランクトンによる鉄の取り込みは表層での除去過程として大きな役割を果たしていると考えられる。全ての鉄の除去を植物プランクトンが担っているとは考えがたいが、HNLC海域であるかないかに関わらず、培養実験の結果から鉄の取り込み速度が速いことは明らかである。このように植物プランクトンに取り込まれた鉄が中深層で再生すると考えられる。しかし、鉄が有光層から除去され沈降し、中深層で再生する過程は複雑で様々な可能性が考えられる。Hutchinらの実験によると、植物プランクトンに取り込まれた鉄は有光層中で再生される可能性がある(37)。これらの可能性を図示するとFigure 2.3のようになる。もし有光層中で鉄が再生されるとすれば、一度植物プランクトンに取り込まれた鉄も粘土鉱物などの無機物粒子によって再び除去される可能性がある。このような過程は次節で述べるように、中深層において再生される鉄が

予想されるより少ないという結果の1つの説明になりうる。今後は植物プランクトンのみならず、生態系全てを含めた議論が必要になると考えられる。

## 2.2 中深層における鉄の再生

中深層における鉄の再生の過程を、表層の植物プランクトンの組成と鉛直分布との比較により議論する。Martinらは北太平洋で鉄の鉛直分布は硝酸型の分布を示すと報告している(6)。まず、KH93-4次航海において得られた鉄の鉛直分布をFigure 2.4に示す。いずれの測点においても栄養塩型の分布を示したが、その形状は測点によって異なっていた。

表層における植物プランクトンの組成については前節で述べた武田による鉄添加培養実験から求められている(61,62)。培養実験中に取り込まれた鉄濃度と植物プランクトンの増殖に伴う粒子状有機炭素の濃度から、植物プランクトン中のFe:C比を計算することができる。その結果をTable 2.1に示す。外洋における一般的な値は $10 \sim 100 \mu\text{mol Fe/mol C}$  (60,64) の範囲にあり、培養実験の結果と一致している。この値を表層における植物プランクトン中のFe:C比として以下は議論する。

ただし、植物プランクトン中のFe:C比は生育する環境における鉄濃度を反映し変化することも知られている(62)。単一種プランクトンの培養実験を見てもFe:C比は周囲の鉄濃度に依存し、その範囲は種によって異なるという報告もある(64)。それ故、今後プランクトンの生育時、特にブルーム時の鉄濃度など、さらに詳しい検討が必要なのは言うまでもないが、黄砂により春期に

鉄が一時的に供給され、比較的鉄が高濃度の時にブルームが起ったという前提で以下は議論する。

鉄が再生する過程と栄養塩が再生する過程を比較するため、鉄濃度と硝酸塩濃度の相関関係を調べた。Figure 2.5にSt. Aの鉄と硝酸塩の濃度をプロットした。ばらつきは見られるが比例関係にあることが分かる。この比例関係から再生する $\text{NO}_3:\text{Fe}$ 比を求めると22000:1という値が得られる。この値を先程の植物プランクトン中の $\text{Fe}:\text{C}$ 比と比較するため、角皆らの太平洋での再生時における $\text{C}:\text{N}$ 比(125:12)を用いると(52)、中深層における再生時の $\text{Fe}:\text{C}$ 比は $4.2 \mu\text{mol Fe} / \text{mol C}$ になる。St. Aの培養実験で得られた植物プランクトン中の $\text{Fe}:\text{C}$ 比は $54 \mu\text{mol Fe} / \text{mol C}$ であり、再生時の $\text{Fe}:\text{C}$ 比は植物プランクトン中の $\text{Fe}:\text{C}$ 比の1/10以下の値である。この比はこれまで他の研究者が外洋において観測した植物プランクトン中の $\text{Fe}:\text{C}$ 比( $10\sim 100 \mu\text{mol Fe} / \text{mol C}$ , 60)と比較しても低く、再生時の $\text{Fe}:\text{C}$ 比は表層の植物プランクトン中の $\text{Fe}:\text{C}$ 比よりも明らかに低くなっていることが分かる。この結果は鉄の挙動に3つの可能性があることを意味する。一つは沈降する生物起源粒子から再生される鉄は一部であり大部分は再生せず沈降する可能性。一つは前節で述べたように、有光層中において鉄が再生される過程で不可逆的に除去されている可能性。もう一つは鉄も他の栄養塩と同様に再生されるが、すぐに他の沈降粒子に吸着除去される可能性である。一番目の可能性では特に大型の植物プランクトン中に取り込まれた鉄がオパール(ケイ藻の殻)等と共に再生されずに沈降する可能性を意味している。しかし、鉄がケイ酸塩型の分布を

示さないことや、ケイ藻に含まれる鉄も Recycle が可能であるという Hutchin らによる報告もあり (37)、現在のところその可能性を裏付ける証拠は揃っていない。2 番目の可能性については、大部分の鉄が表層で再生されるという前提が必要であるが、Hutchin らによる報告 (37) は実験室での結果であり、実際の海洋でどの程度再生しているかは未知であり今後の課題である。3 番目の可能性については、アルミニウムのように加水分解定数の大きい元素 ( $pK_a=5.1$ ) やマンガンのように酸化物を作りやすい元素が除去型の分布を示し Water Column 中で除去されていること、鉄はさらに加水分解定数 ( $pK_a=2.2$ ) が大きく粒子に吸着しやすい化学的性質を持つことから考えても妥当であるといえる。平均滞留時間を比較しても、ケイ酸塩よりはるかに短く、除去型を示すアルミニウム、マンガと同程度であることから、Water Column 中で強く除去されていると考えられる。他の海域でも同様に計算した再生時における Fe:C 比の結果を Table 2.1 に示す。総じて培養実験における植物プランクトンの Fe:C 比より低くなっており、深層における鉄の除去は普遍的に見られる現象であると言える。

## 2.2 中深層における鉄濃度の海域による相違

次に中深層水中の鉄濃度の海域による違いを比較する。各測点への大気からの鉄の降下量を示した Duce らの報告 (56) から Figure 2.6 に各測点の位置を示す。各測点の鉄の鉛直分布は Figure 2.4 に示してある。中深層の濃度に注目すると、St. A の鉄濃度が極めて高いことが分かる。また、St. B の濃度は

St. D2'とほぼ等しいか、やや低いと言える。Figure 2.6からも明らかなように、鉄の供給量はSt. D2'よりもSt. Bの方が多い。中深層に存在する鉄はその分布から主に生物起源粒子と共に沈降し、生物起源粒子の分解、無機化に伴って再生されると考えられる。従って、表層への鉄の供給が多くても表層での一次生産が低ければ、再生される形ではなくアルミニウムやマンガンなどと同様に不可逆的に除去されると考えられる。Figure 2.7に世界の海洋における一次生産の分布を示したが(65)、St. Bは貧栄養海域であり一次生産が低い。それに対してSt. D2は赤道湧昇域であり、表層での一次生産は高い。それ故、表層への供給量は少なくとも、植物プランクトンに取り込まれる割合は高く、中深層で再生する鉄が多くなると考えられる。同様に、Brulandらが鉛直分布を得た観測点、VERTEX-IV(33)もSt. D2'に比べて表層への鉄の供給が大きい海域であるが、一次生産は低く、中深層での鉄濃度は0.4nM程度と低い(Figure 2.8)。St. Aの中深層での鉄濃度(約1.5nM)は鉄の供給も表層の一次生産も高い海域であるため、Martinらが鉛直分布を得た一次生産の高い海域、St. Papaの値(約0.7nM, 6)よりも高い値を示す(Figure 2.8)。すなわち、中深層の鉄濃度は表層への供給と表層での一次生産を反映すると考えられる。貧栄養の海域では一次生産が低いため、表層で植物プランクトンによる取り込みだけでなく沈降粒子への吸着という不可逆的な除去を受ける割合も大きいと考えられる。また先に述べたように、St. Aのような一次生産の高い海域でも、中深層で鉄は不可逆的な除去を受けていると考えられる。除去過程については今後の検討が必要である。

Table 2.3 に、白鳳丸KH93-3次航海において南インド洋の観測点(Figure 2.9)で得られた海水中の鉄濃度を示す。表面水において鉄は0.01nM以下になっているが、さらに深層の1500~2000 mでも0.1 nM程度しか存在しない。2500~3000 mでは濃度が増加しているが、これはRodriguez Triple Junction(Central Indian Ridge、Southwest Indian Ridge、Southeast Indian Ridgeの結合点)における熱水活動の影響と考えられる(66)。深層水中でこれほど鉄が低濃度である海域はこれまで報告されていない。この海域はFigure 2.6、Figure 2.7からも分かるように、大気からの鉄の供給も表層における一次生産も小さい海域であるため、このような分布が見られるものと考えられる。大気からの供給や表層での一次生産のデータが不足しているため明らかではないが、南インド洋や南太平洋では鉄の供給源となるような砂漠地帯が存在しないことから、IR-01と同様に深層の鉄濃度は極めて低いと予想される。これらの海域ではHNLC海域のように定常的に表層で栄養塩濃度が高いとは考えられないが、冬期の鉛直混合によって深層からの栄養塩の供給が大きくなった場合は、深層水中の鉄濃度が極めて低いことから表層で鉄が不足し制限因子になりうる。またインド洋海嶺や東太平洋海膨などでは熱水活動が盛んであり、深層水中の鉄濃度が低いと予想される南インド洋や南太平洋では重要な供給源になりうると思われる。このような海域については今後、綿密な調査を行う必要があると思われる。これらの海域に限らず深層水中の $\text{NO}_3\text{:Fe}$ 比は植物プランクトン中の $\text{N:Fe}$ 比よりも小さいことから、大気からの供給が少なければ鉄が一次生産の制限因子になるというシス

テムは、潜在的に存在することを意味する。従って、今後の気候変動によってはHNLC海域が変化する可能性もあり、連続的な観測が今後の課題となるであろう。

### 第3章 海溝域及び日本近海における鉄の挙動

前章までは主に外洋域における観測結果を一般的な鉄の挙動として取り扱い、他の研究者の値と比較しながら議論を行ってきた。本章では海溝域や日本近海などある意味で特殊な海域における鉄の挙動を、外洋での結果と比較しながら議論する。まず、前章まではほとんど取り扱わなかった底層水中の鉄の挙動について考察する。

底層水は堆積物表面に到達した鉄や堆積物中で初期続成過程を経た鉄の影響を受ける。底層水と堆積物の界面における化学物質の相互作用を考える上で、堆積物中に多く含まれ、海水中の濃度が低い鉄は重要である。堆積物中の金属元素の挙動を考える上で鉄と共に重要なのはマンガンである。堆積物中で有機物の分解は主に微生物に媒介された酸化分解過程であるが、その際使われる酸化剤(酸化剤自身は有機物により還元される)として、溶存酸素、硝酸塩、マンガン(IV)酸化物、鉄(III)酸化物、硫酸塩が順に段階的に消費され、最後に分子内酸化還元であるメタン発酵に至る。堆積物中では、上位の酸化剤がほとんど消費され、系の酸化還元電位が低下しないと次の還元段階の反応が始まらないという厳密な規則性があることが見い出されている。この一連の反応の中で硝酸塩の量は少ないため、溶存酸素が消費されると速やかにマンガンが還元されマンガン(II)が生成する。マンガン(II)は比較的溶解度が高いため間隙水中で高濃度になる。それ故、海底の酸化還元環境が還元になると間隙水中のマンガンは堆積物から溶出し、底層水中の濃度が増大する。底層水中のマンガンは海底の酸化還元環境の良い指標となる。これに



対して、鉄はマンガンの次に還元され、間隙水を通じて溶出するのは強い還元環境においてのみである。この両元素の分布を比較しその挙動を考察する。本章では主に白鳳丸KH94-3次航海で得られた結果を基に議論を行う。航跡図はFigure 3.1に示した。海域としては日本近海の海溝域及び南海トラフであった。

### 3.1 海溝域における鉄の分布

Figure 3.2に伊豆小笠原海溝の観測点LM-2(水深9472 m)と日本海溝の観測点LM-6(水深9154 m)における鉄、マンガンの分布を示す。基本的には外洋における分布と同様に、鉄は栄養塩型、マンガンは除去型の分布を示す。中深層水の鉄濃度については1~2 nMと北太平洋の値の中では比較的高い。これらの観測点が大気を経由して輸送されるエアロゾルの供給源に近いことと、一次生産も比較的高いことを反映している。最も特徴的なことは、両測点で比較的平坦な海盆が隣接する深度に鉄濃度の極大が見られたことである(LM-2では5500 m付近、LM-6では3500 m付近)。このような局所的な濃度異常はMartinらもカリフォルニア沖で観測しているが(5)、海溝域での報告例はほとんどない。Martinらは、有機物を多く含む堆積物が巻き上げなどにより、水平方向に輸送されているのだとしている(5)。今回の観測結果においては、鉄の濃度極大に対応したマンガンの濃度極大は、LM-2で僅かに見られるがLM-6では全く見られない。間隙水からはマンガンの方が溶出しやすいため、間隙水を通じた鉄の供給は考えにくい。堆積物が巻き上げられた

時、溶解平衡がずれて鉄が溶け出した、或いは堆積物中に含まれる鉄の微小コロイドを測定したと考えるのが妥当である。このことについては粒子状鉄の分析等により詳しい過程を調べる必要がある。白鳳丸KH84-3次航海では下島によってLM-2とほぼ同じ観測点(AN-1)で重金属の分布が調べられている(67)。その結果によると、海溝内では粒子状の鉄、マンガンの濃度は増加するが、溶存態にはその影響は見られない。本研究では易溶解鉄(Dissolvable Iron)のみを測定したが、やはり海溝内で顕著な特徴は見られなかった。

### 3.2 底層水中の挙動

白鳳丸KH94-3次航海で得られた結果を底層にのみ注目して検討する。日本沿岸から遠い測点から順に見ていくと、まずLM-2では海溝域の海底から5 mのところまで鉄濃度が上昇している。これに対してマンガンの濃度変化は見られない。Figure 3.3に南海トラフの観測点LM-5A、5B、5C、5Dにおける鉄、マンガンの鉛直分布を示す。LM-5AについてもLM-2と同様鉄のみ海底から12 mまで濃度が上昇している。続いてLM-5Bを見ると鉄のみ濃度が上昇しているおり、海底から300 m付近まで濃度上昇が見られる。マンガンについてはやはり濃度上昇が見られない。LM-5Cでは鉄、マンガン共に海底から800 m付近まで濃度上昇が見られる。同様の分布はLM-6でも見られ、海溝内部で鉄、マンガン共に 海底から1000 m近くまで濃度上昇が見られる。鉄、マンガンの濃度上昇が共に見られるという傾向は、LM-5Dではさらに

顕著になり、濃度上昇も大きくなる。加藤らのデータ(68)によると酸化層の厚さは南海トラフでは沿岸近くではかなり薄くなっており、間隙水中からマンガンが溶出する可能性もある。しかし、傾向としては鉄がマンガンよりも溶出し易いことになり、間隙水から鉄が供給されているとは考えにくい。少なくとも鉄については、堆積物の巻き上げによってもたらされると考えられる。マンガンについては間隙水のデータがないため現在のところ結論づけるのは困難であるが、 $Mn(IV)$ 酸化物が $Mn(II)$ と溶解平衡にないことから、堆積物中で還元されたマンガンの溶出という過程で底層に供給されると考えられる。また、濃度上昇が見られる深度については、底層流などの影響、堆積物の状態(含水率等)、地形等を考慮する必要があり現在のところ要因を特定することは難しい。今後は堆積物、間隙水、海水中の懸濁粒子等を調べることにより、更に海底-底層水間の相互作用を検討する必要がある。

### 3.3 地震活動の影響

KH94-3次航海においては日本海溝北部の観測点LM-9 ( $40^{\circ} 26'$ ,  $144^{\circ} 30'$ )でも観測を行った。この測点の水深は7375 mであり、海溝の最深部であった。LM-9における鉄、マンガンの鉛直分布をFigure 3.4に示す。この海域で特徴的なことは、海底付近の鉄、マンガンの濃度が極めて高いということである。これほど高濃度な鉄、マンガンが外洋の底層で観測された例は熱水域を除いてはない。外洋における熱水域は基本的に中央海嶺系で観測されており、海溝域では観測された例はないので、この海域に熱水活動が存在する

とは考えられない。まこの海域は親潮の影響のため比較的生産の高い海域であるため、底層が還元的環境になりマンガンや鉄が溶出している可能性もある。しかし、底層には十分溶存酸素が残っており、鉄の間隙水を通した拡散によって説明できるほど底層が還元的であるとは考えられない。また、定常的にこのような分布が維持されるような系が報告されたことはなく、非定常的な現象であると考えるべきであろう。本観測は1994年10月16日に行われたが、その11日前の10月4日に観測点から400 km北西の地点を震源( $43^{\circ} 33'N$ ,  $147^{\circ} 49'E$ )とする北海道東方沖地震(M 8.1)が発生している。北海道東方沖地震の震源は千島・カムチャッカ海溝に位置し、日本海溝と繋がっている。しかし、海溝域で堆積物が巻き上がって高濃度の鉄、マンガンを含む深層水が形成され、海溝沿いに流れ込んだという可能性は速度、海底地形から考えてあり得ない。北海道東方沖地震による観測点の海底への影響という点についてはデータがないため可能性は否めない。この地震に続いて、観測から約2ヶ月後、1994年12月28日には観測点とほぼ同じ地点を震源( $40^{\circ} 26'N$ ,  $144^{\circ} 29'E$ )とする三陸はるか沖地震(M7.5)が発生した。この地震について、2ヶ月前から前兆となる振動があったという報告はなかったが、偶然震源が観測地点とほぼ同じ位置であったということから予知の可能性も議論された(69)。現在のところ原因は特定できていないが、底層での濃度上昇に地震活動が影響している可能性は極めて高い。この海域のみならず日本周辺は比較的地震の多い海域であるため、地震活動の影響は特殊な現象ではなく、常に考慮に入れる必要があると言える。

### 3.4 南海トラフでの挙動

Figure 3.3において南海トラフの観測点LM-5A、5B、5C、5Dにおける鉄、マンガンの鉛直分布を示し、3.2節で底層における挙動のみ考察したが、ここでは陸に近い海域での鉄の挙動について議論する。外洋においては鉄の供給を大気からのみに限定して議論できるが、LM-5A、5B、5C、5Dの観測点は日本沿岸に近く、陸地の影響を受けていると考えられる。Figure 3.5にLM-5A、5B、5C、5Dの観測点における表層500mの鉄、マンガンの鉛直分布を示す。マンガンについてはLandingらが大陸からの影響について報告しており、鉄の陸地からの影響を考える上で比較となりうる(40)。マンガンの表層での滞留時間は鉄に比べて長く(180年, 70)、陸からの供給の良い指標となる。マンガン濃度を見るとLM-5C、5Dで濃度が高く、LM-5B、5Aでは順に濃度が減少している。LM-5C、5Dは沿岸に近い観測点であり、陸からの供給を受けていると考えられる。マンガン濃度はLM-5Cの方がやや高いが、ほぼ同じ海域を観測した白鳳丸KH96-1次航海では濃度に差は見られなかった。この両観測点については、供給源が等距離にあるか、観測点周辺の広範囲にわたって存在するのではないかと考えられる。鉄についても同様に考えるとLM-5C、5Dについてはほぼ同程度の供給があると考えられる。しかし、特に表層ではLM-5Dの方がLM-5Cよりも濃度が低く、LM-5Aに比べても濃度は低くなっている。LM-5C、5Dの差は表層での一次生産の差に起因した鉄の取り込み量の差であると考えられる。Figure 3.6にLM-5A、5B、5C、5Dについての水温の等高線を示した。Figure 3.6から明らかなよう

に、LM-5Dでは冷たい深層水が湧昇している。つまり栄養塩を多く含んだ深層水が表層に供給され一次生産が高くなっており、その差が鉄濃度に反映されていると考えられる。KH96-1では同様な現象は見られなかったため、季節変化がある可能性もある。有光層中の鉄濃度はLM-5Cから5Bにかけて急激に減少するがマンガン濃度は比較的緩やかに減少する。この差が鉄の無機化学的な除去によるのか植物プランクトンによる取り込みによるのかは分からないが、滞留時間の差が顕著に現れている。

全体的な鉄の分布について見るとLM-5Cのように表層への鉄の供給が植物プランクトンによる取り込みを上回った場合、除去型に近い分布を示している。しかし、鉄濃度は中深層を見るとLM-5A、5B、5C、5Dへと順に増加しており、マンガンの中深層の濃度が地点毎に変化しないのとは対照的である。鉄の供給がLM-5C、5Dで同程度だとすると、第2章で述べたように一次生産が高いためLM-5Dの中深層の鉄濃度が高いと言える。LM-5Cの鉄濃度もLM-5A、5Bより高く、中深層で再生されている部分が存在すると考えられる。LM-5Cでは表層への供給が高いため鉄の消費による濃度減少が見えず、除去型の分布を示しているように見える。すなわち、沿岸では生物による取り込みと、粒子への吸着の2つの過程により表層から除去され、植物プランクトンに取り込まれた部分のみ再生すると考えられる。同様の過程は外洋でも起こっていると考えられその比率は表層への鉄の供給、表層の一次生産によって決まると言える。以上述べたことから、考えられる海洋における鉄の挙動をまとめるとFigure 3.7のようになる。

## 結言

第1章において海洋表層における鉄の挙動を検討した。西部南太平洋からタスマン海にかけての海域で、大気からの一時的供給によるとみられる濃度極大が表層に存在することが明らかとなった。また、タスマン海においても表層に硝酸塩が存在するHNLC海域が存在し、大気からの鉄の供給が極端に少ない場合、湧昇域以外でもHNLC海域が見られることが分かった。

第2章では中深層における鉄の挙動を検討した。鉄の表層での除去は植物プランクトンによる取り込みが大きく影響していることが明らかになり、取り込まれた鉄が中深層で再生していると考えられる。表層の植物プランクトン中のC:Fe比と中深層で再生される鉄の相違から、生物起源粒子から再生される鉄の多くの部分が中深層水中で除去されていることが明らかになった。また、大気からの鉄の供給量と表層での一次生産量が中深層水中の鉄濃度を決定している可能性があることを示した。

第3章では海溝域及び日本近海における鉄の挙動を検討した。伊豆小笠原海溝及び日本海溝における鉄の鉛直分布から、海溝上部へ水平方向からの鉄の供給があることを示した。また、底層における鉄、マンガンの挙動から、外洋から日本沿岸に近づくにつれて堆積物からの巻き上げと考えられる鉄の濃度上昇が見られることが分かった。この巻き上げは地震活動など非定常的な海底の活動によっても引き起こされることも明らかになった。さらに、南海トラフにおける鉄の分布から沿岸域で鉄の分布を支配する要因を考察した。

## 結論

本研究では海水中の鉄の定量法を開発し、海洋における鉄の動態を検討した。その結果海洋における鉄の挙動に生物活動が大きく関与し、また非定常的な現象によってその循環が行われていることが明らかになった。複雑な要因が現在の鉄の動態を規定しており、将来的にその挙動が変動する可能性もあることも示した。現在、大気中の二酸化炭素の増加に伴う温暖化など「地球規模の環境問題」に注目が集まっており、人間の活動が地球にどのような影響を与え、将来どのように変動していくかを予想することが急務だとされている。しかし、地球のシステム自体の変動と人間活動による影響を厳密に区別することは極めて困難であり、不確定な要素を多く含んでいる。それ故、現在、地球化学の研究を行う上で重要なことは、更に時間的空間的に密な観測を長期的に行うことであるが、このためには新たな観測法、自動測定法の開発が必要である。また、新たな測定法の開発は、未だ、知られていない現象やシステムの発見にも繋がるものと考えられる。本研究では鉄の自動定量法の開発、開発した装置を用いた海洋の調査を行ったが、このような研究は今後も重要な課題であり、更なる発展が必要と言えよう。



## 謝辞

本研究を行うにあたり、御指導頂きました京都大学化学研究所教授松井正和先生に深く感謝いたします。また、様々な形で御協力頂きました化学研究所界面物性部門IIIの皆様に感謝いたします。

日常の研究指導をはじめ甚大な援助、御指導頂きました滋賀県立大学環境科学部助教授中山英一郎先生に深く感謝の意を表します。

京都工芸繊維大学繊維学部助手柄谷肇先生には数多くの貴重な助言、御指導いただきました。心より感謝いたします。

高知女子大学助教授一色健司氏、京都大学総合人間学部助教授杉山雅人氏、滋賀県立大学環境科学部助手丸尾雅啓氏、東京大学海洋研究所岡村慶氏には、様々な形で援助を頂きました。感謝いたします。

貴重なデータを提供下さった、電力中央研究所下島公紀氏、武田重信氏に感謝いたします。

また、装置製作にあたり御協力頂いた紀本電子工業、紀本岳志氏、紀本英志氏に感謝いたします。

最後になりましたが、東京大学海洋研究所白鳳丸KH92-4次航海、KH93-3次航海、KH93-4次航海、KH94-3次航海、及び海洋科学技術センター研究船「かいよう」Ocean LIDAR航海において、海水試料採取に御協力頂きました研究員、乗務員の皆様に感謝いたします。

## 参考文献

- (1) 野崎義行 現代海洋化学, 月刊海洋, 1995, 号外No. 8, 5-12.
- (2) Martin, J.H. and Fitzwater, S.E. *Nature*, 1988, 331, 341-343.
- (3) Martin, J.H. et al. *Nature*, 1994, 371, 123-129.
- (4) De Baar, H.J.W. *Prog. Oceanog.*, 1994, 33, 347-386.
- (5) Martin, J.H. and Gordon, R.M. *Deep-Sea Res.*, 1988, 35, 177-196.
- (6) Martin, J.H., Gordon, R.M., Fitzwater, S.E. and Broenkow, W.W. *Deep-Sea Res.*, 1989, 36, 649-680.
- (7) Martin, J.H., Gordon, R.M. and Fitzwater, S.E. *Nature*, 1990, 345, 156-158.
- (8) Martin, J.H., Gordon, R.M. and Fitzwater, S.E. *Limnol. Oceanogr.*, 1991, 36, 1793-1802.
- (9) Elrod, V.A., Johnson, K.S. and Coale, K.H. *Anal. Chem.*, 1991, 63, 893-898.
- (10) Yokoi, K. and van den Berg, C.M.G. *Electroanalysis*, 1992, 4, 65-69.
- (11) O'Sullivan, D.W., Hanson Jr., A.K. and Kester, D.R. *Mar. Chem.*, 1995, 49, 65-77.
- (12) Isshiki, K., Tuji, F., Kuwamoto, T. and Nakayama, E. *Anal. Chem.*, 1987, 59, 2491-2495.
- (13) Landing, W.M., Haraldson, C. and Paxeus, N. *Anal. Chem.*, 1987,

59, 2491–2495.

(14) Karatani, H. JTN PAT. No. 1642449.

(15) Oka, S., Tahara, S., Minakuchi, H. and Karatani, H. US PAT. No. 4897468.

(16) Rigin, V.I. and Blokin, V.A. Zh. Anal. Khim., 1977, 32, 312–316.

(17) Pilipenko, A.T., Barovskii, V.A. and Kalinichenko, I.E. Zh. Anal. Khim., 1978, 33, 1880–1884.

(18) Martin, J. H. Nature, 1991, 353, 123.

(19) Tamaki, K. and Fujimoto, H. Preliminary cruise report of R/V *Hakuho-Maru* KH93-3 Research Cruise, Ocean Research Inst. Univ. Tokyo, 1995. 183 pp.

(20) Wells, M.L., Price, N.M. and Bruland, K.W. Mar. Chem., 1995, 48, 157–182.

(21) Wells, M.L. and Goldberg, E.D. Mar. Chem., 1992, 40, 5–18.

(22) Wells, M.L. and Goldberg, E.D. Limnol. Oceanogr., 1994, 39, 286–302.

(23) Wu, J. and Luther, G.W. Limnol. Oceanogr., 1994, 39, 1119–1129.

(24) Zhuang, G., Yi, Z. and Wallace, G.T. Mar. Chem., 1995, 50, 41–50.

(25) Gledhill, M. and van den Berg, C.M.G. Mar. Chem., 1995, 50, 51–62.

(26) Miller, W.L., King, D.W., Lin, J. and Kester, D.R. Mar. Chem.,

1995, 50, 63–78.

(27) Waite, T.D., Szymczak, R., Espey, Q.I. and Furnas, M.J. *Mar. Chem.*, 1995, 50, 79–92.

(28) Gledhill, M. and van den Berg, C.M.G. *Mar. Chem.*, 1994, 47, 41–54.

(29) Rue, E.L. and Bruland, K.W. *Mar. Chem.*, 1995, 50, 117–138.

(30) van den Berg, C.M.G. *Mar. Chem.*, 1995, 50, 139–158.

(31) Wu, J. and Luther, G.W. III *Mar. Chem.*, 1995, 50, 159–178.

(32) Lewis, B.L., Holt, P.D., Taylor, S.W., Wilhelm, S.W., Trick, C.G., Bulter, A. and Luther, G.W. III *Mar. Chem.*, 1995, 50, 179–188.

(33) Bruland, K.W., Orians, K.J. and Cowen, J.P. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58, 3171–3182.

(34) Zhang, G., Duce, R.A. and Kester, D.R. *J. Geophys. Res.*, 1990, 95, 16207–16216.

(35) Wells, M.L., Zorkin, N.G. and Lewis, A.G. *J. Mar. Res.*, 1983, 41, 731–746.

(36) Rich, H.W. and Morel, F.M.M. *Limnol. Oceanogr.*, 1990, 35, 652–662.

(37) Hutchins, D.A., DiTullio, G.R., and Bruland, K.W. *Limnol. Oceanogr.*, 1993, 38, 1242–1255.

(38) Bolger, G.W., Betzer, P.R. and Gordeev, V.V. *Deep-Sea Res.*,

1978, 25, 721-733.

(39) Gordon, R.M., Martin, J.H. and Knauer, G.A. *Nature*, 1982, 299, 611-612.

(40) Landing, W.M. and Bruland, K.W. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51, 29-43.

(41) Chester, R. and Hughes, M.J. *Deep-Sea Res.*, 1966, 13, 627-634.

(42) Chester, R. and Hughes, M.J. *Chem. Geol.*, 1967, 2, 249-262.

(43) Wells, M.L. and Mayer, L.M. *Deep-Sea Res.*, 1991, 38, 1379-1395.

(44) Johnson, K.S., Coale, K.H., Elrod, V.A. and Tindale, N.W. *Mar. Chem.*, 1994, 46, 319-334.

(45) Asanuma, I., Aoyama, M. and Shitashima, K. Ocean LIDAR cruise report for K94-02, JAMSTEC, 1994.

(46) Nolting, R.F., De Baar, H.J.W., Van Bennekom, A.J. and Masson, A. *Mar. Chem.*, 1991, 35, 219-243.

(47) De Baar, H.J.W., De Jong, J.T.M., Bakker, D.C.E., Loscher, B.M., Veth, C., Bathmann, U. and Smetacek, V. *Nature*, 1995, 373, 412-415.

(48) Bruland, K.W., Donat, J.R. and Hutchins, D.A. *Limnol. Oceanogr.*, 1991, 36, 1555-1577.

(49) Powell, R.T., King, D.W. and Landing, W.M. *Mar. Chem.*, 1995, 50, 13-20.

- (50) Coale, K.H., Fitzwater, S.E., Gordon, R.M., Johnson, K.S. and Barber, R.T. *Nature*, 1996, 379, 621-624.
- (51) Orians, K.J. and Bruland K.W. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1986, 78, 397-410.
- (52) 角皆静男, 乗木新一郎, (西村雅吉編) 海洋化学, 産業図書, 1983, pp.286.
- (53) Prospero, J.M., Uematsu, M. and Savoie, D.L. *Chemical oceanography* (J.P. Riley *et al.* eds.), Vol. 10, Academic Press, 1989, pp. 188-218.
- (54) Middleton, N.J. *Search*, 1984, 15, 46-.
- (55) 下島公紀 1993年度日本海洋学会春季大会講演要旨集, p. 146.
- (56) Duce, R.A. and Tindale, N.W. *Limnol. Oceanogr.*, 1991, 36, 1715-1726.
- (57) Wedepohl, K.H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59, 1217-1232.
- (58) Zhuang, G. and Duce, R.A. *Deep-Sea Res.*, 1993, 40, 1413-1429.
- (59) Moran, S.B. and Moore, R.M. *Nature*, 1988, 335, 706-708.
- (60) DiTuillio, J. Iron chemistry and its relationship to phytoplankton: a work shop, abstract, 1994.
- (61) 武田私信
- (62) Takeda, S. and Obata, H. *Mar. Chem.*, 1995, 50, 219-227.
- (63) Price, N.M., Ahner, B.A. and Morel, F.M.M. *Limnol. Oceanogr.*,

1994, 39, 520-534.

(64) Sunda, W.G. and Huntsman, S.A. *Mar. Chem.*, 1995, 50, 189-206.

(65) 野崎義行 地球温暖化と海, 東京大学出版, 1994, pp. 196.

(66) Gamo, T., Nakayama, E., Shitashima, K., Isshiki, K., Obata, H., Okamura, K., Kanayama, S., Oomori, T., Kolzumi, T., Matsumoto, S. and Hasumoto, H. *Earth Planett. Sci. Lett.*, 1996, 142, 261-270.

(67) Tsubota, H., Nakamura, S., Shitashima, K. *Deep ocean circulation* (T. Teramoto eds.), Elsevier, 1993, pp. 169-184.

(68) 加藤義久, 南秀樹 現代海洋化学, 月刊海洋, 1995, 号外No. 8, 155-163.

(69) 中山英一郎 化学, 1995, 9, 551-553.

(70) Arimoto, R., Duce, R.A. and Ray, B.J. *Chemical oceanography* (J.P. Riley *et al.* eds.), Vol. 10, Academic Press, 1989, pp. 107-149.

Table 1.1.  
Aluminum and iron residence times calculated from atmospheric inputs.

	Al	Fe
Crustal Abundance (57)	8.0 %	4.3 %
Atmospheric Flux (56)	3.0 mmol m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup>	0.78 mmol m <sup>-2</sup> yr <sup>-1</sup>
Solubility (51, 56)	5 %	10 %
Average Concentration in seawater (0 ~ 100 m)	8.0 nM	0.093 nM
Residence Time	5.4 yr	0.12 yr



Table 2.1.

Comparison of Fe:C ratio in phytoplankton and regeneration process in deep waters.

Station	iron enrichment experiments		regeneration in deep waters
	Initial Fe (nM)	phytoplankton Fe : C ( $\mu\text{mol mol}^{-1}$ )	Fe : C calculated from NO <sub>3</sub> : Fe ( $\mu\text{mol mol}^{-1}$ )
A	1.1	54	4.2
B	1.1	-	0.67
D1	0.82		0.70
D2	0.72	21	0.55
D2'	0.10	2.4	
	0.17	6.2	1.51
	0.46	19	
D3	0.78	47	1.56
G.R. DiTullio (60)		10 ~ 96	-

Table 2.2.

Iron and manganese concentrations in western South Indian Ocean

Depth (m)	Fe(III) (nM)	Mn(II) (nM)
0	< 0.01	< 0.14
1484	0.11	< 0.14
1973	0.12	< 0.14
2470	0.60	< 0.14
2957	0.37	< 0.14
3349	0.20	< 0.14
3547	0.21	< 0.14
3739	0.38	< 0.14
4100	0.22	< 0.14

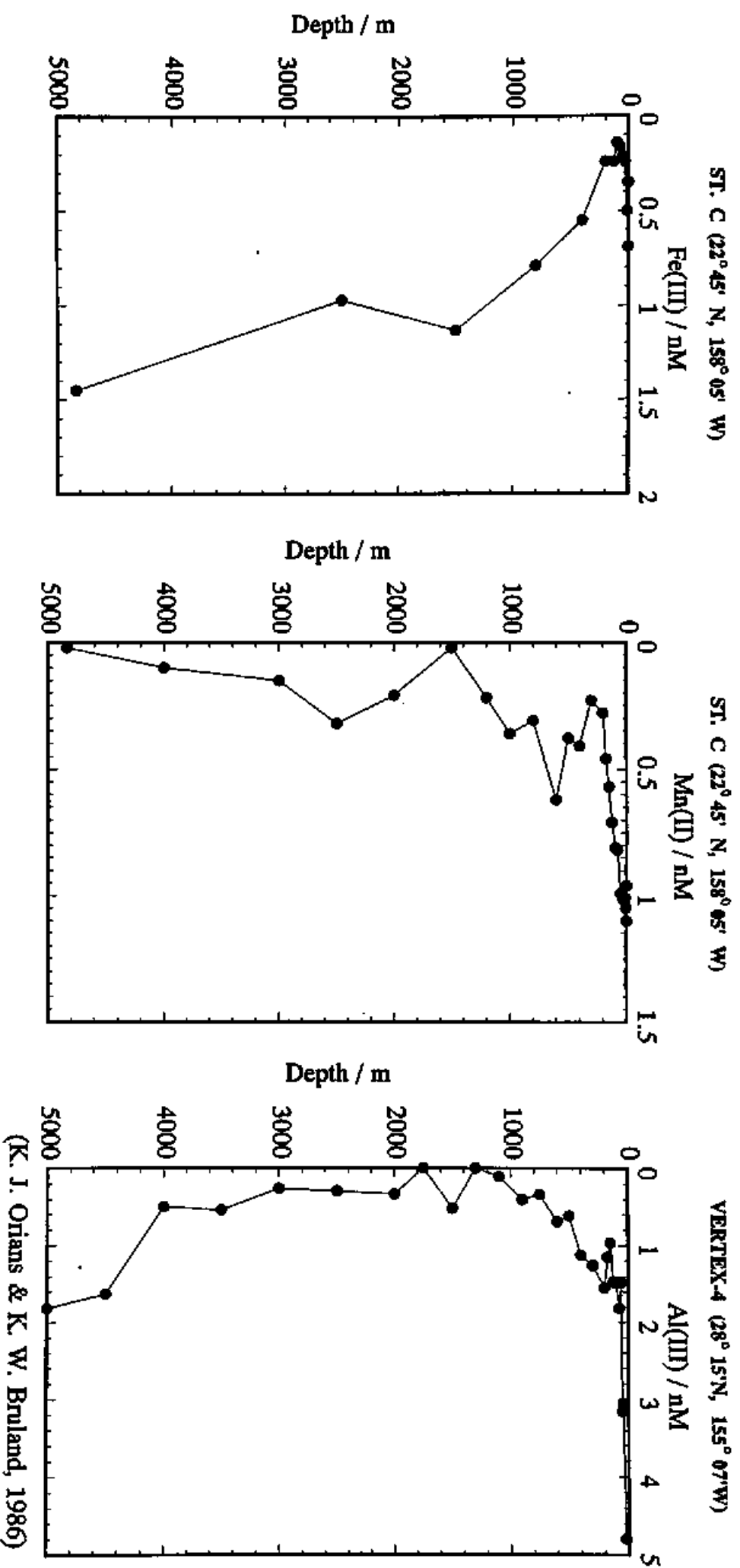


Figure 1.0. Vertical profiles of iron, manganese, aluminum in the central North Pacific (the station locations are shown in the figure).

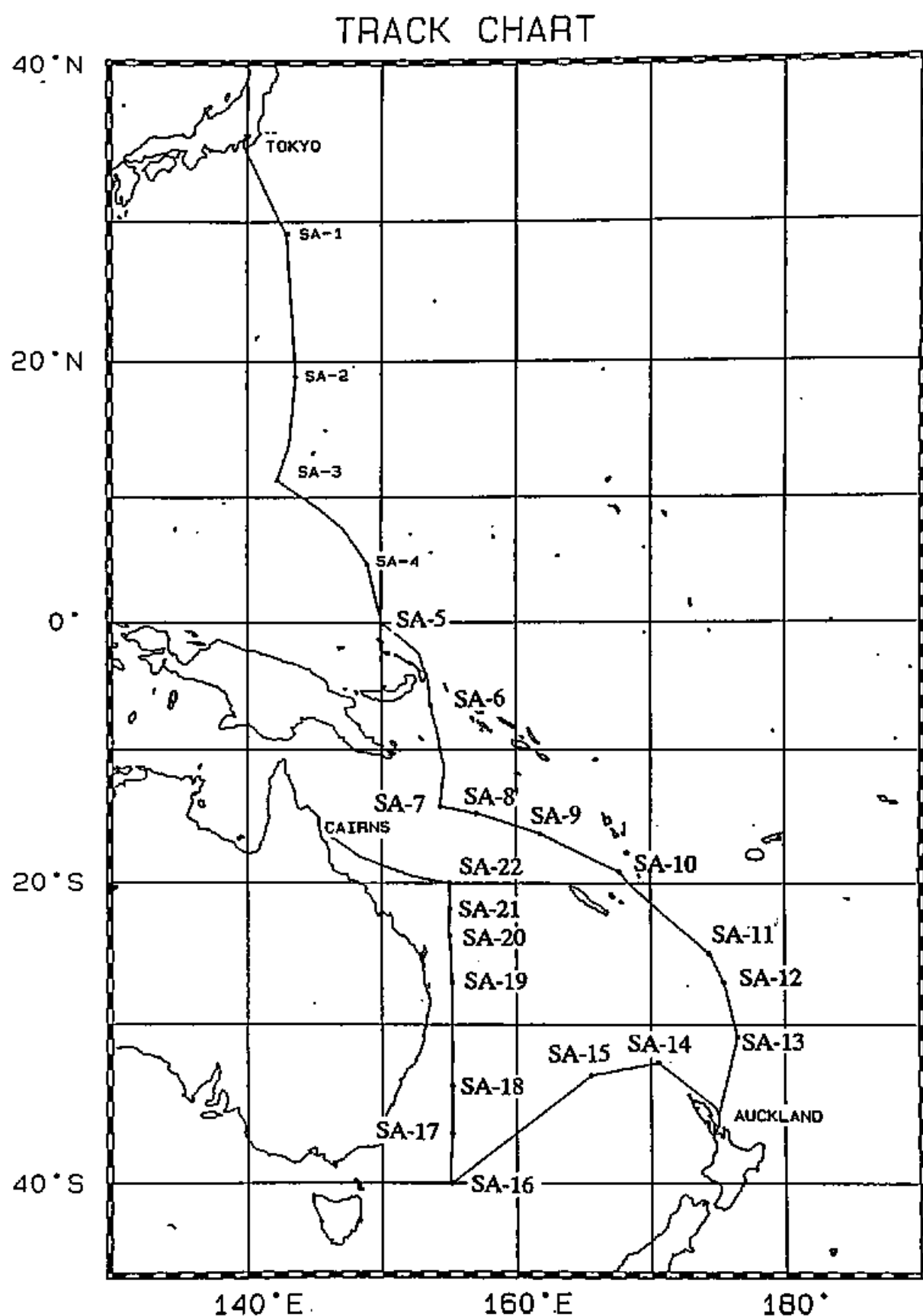


Figure 1.1. The station locations of the R.V. *Hakuho-Maru*, KH-92-4 expedition.

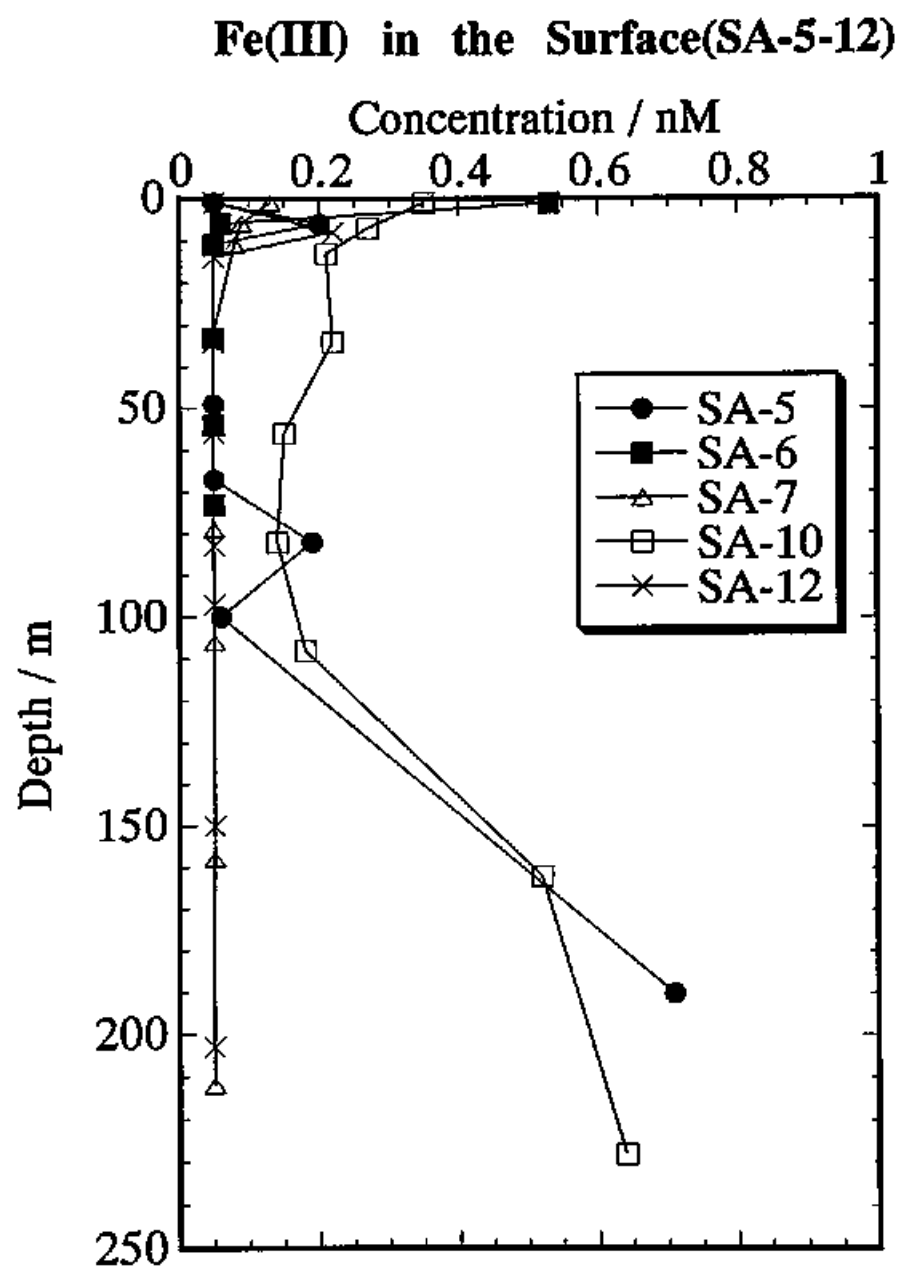


Figure 1.2. Vertical profiles of iron in shallow waters in the western South Pacific.

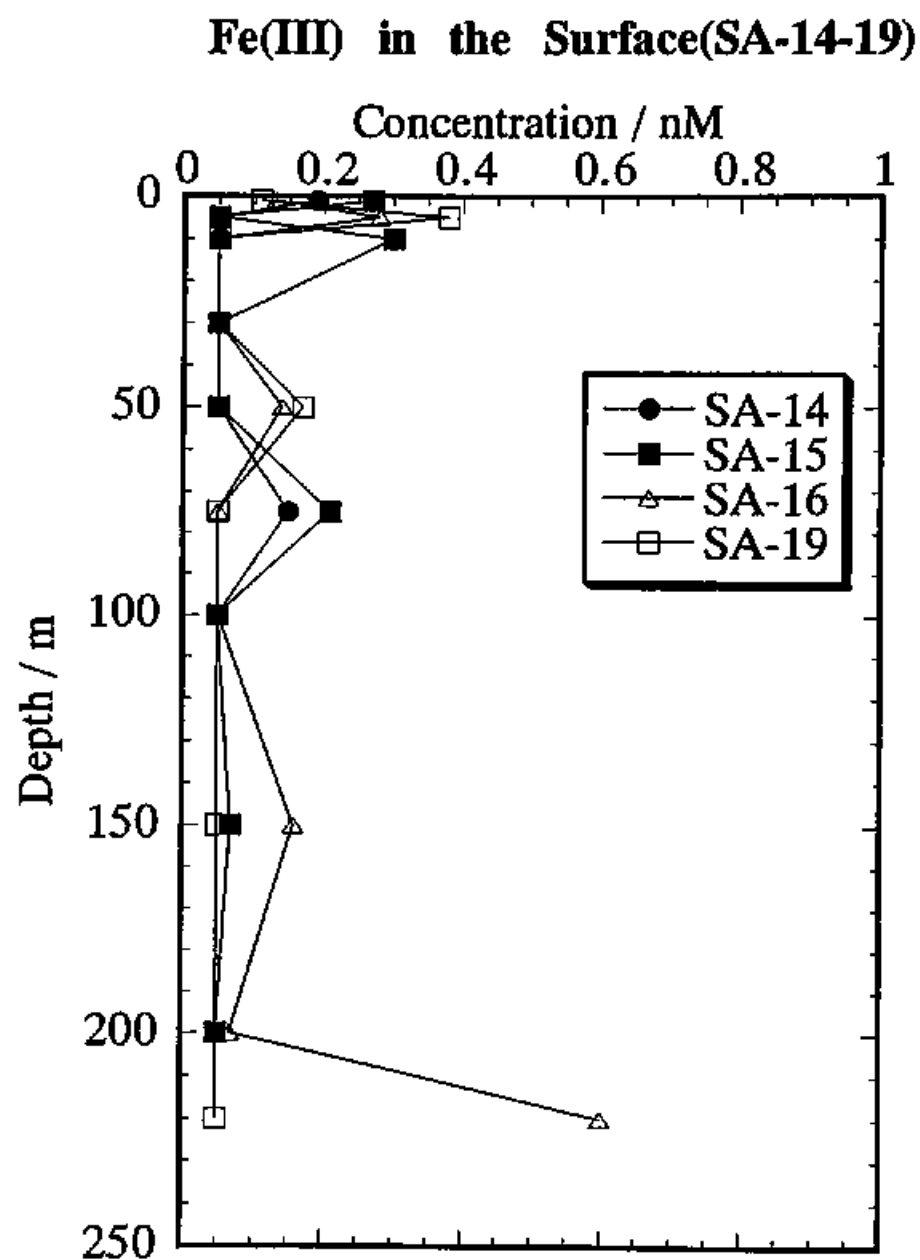


Figure 1.3. Vertical profiles of iron in shallow waters in the Tasman Sea.

### NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub> in the Surface(SA-14-17)

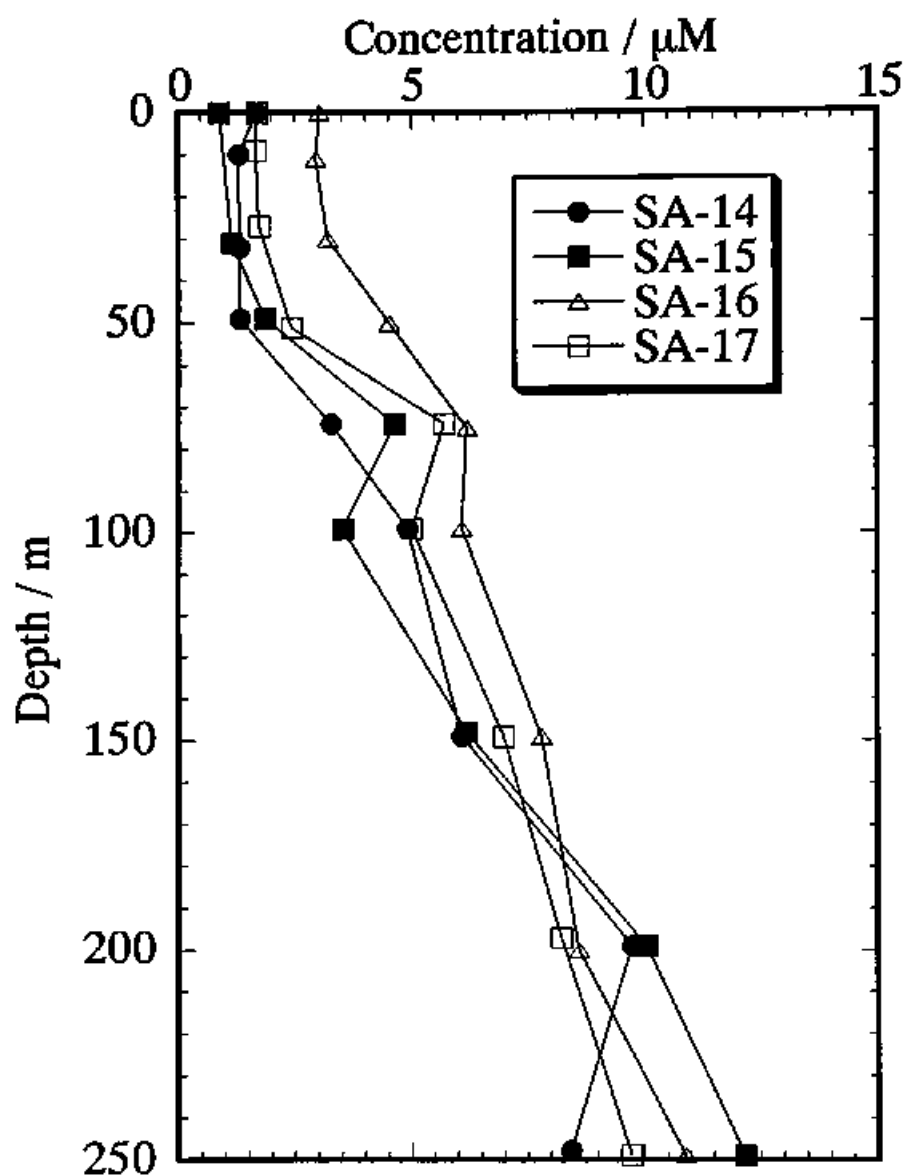


Figure 1.4. Vertical profiles of nitrate in shallow waters at stations SA-14, 15, 16 and 17 in the Tasman Sea.

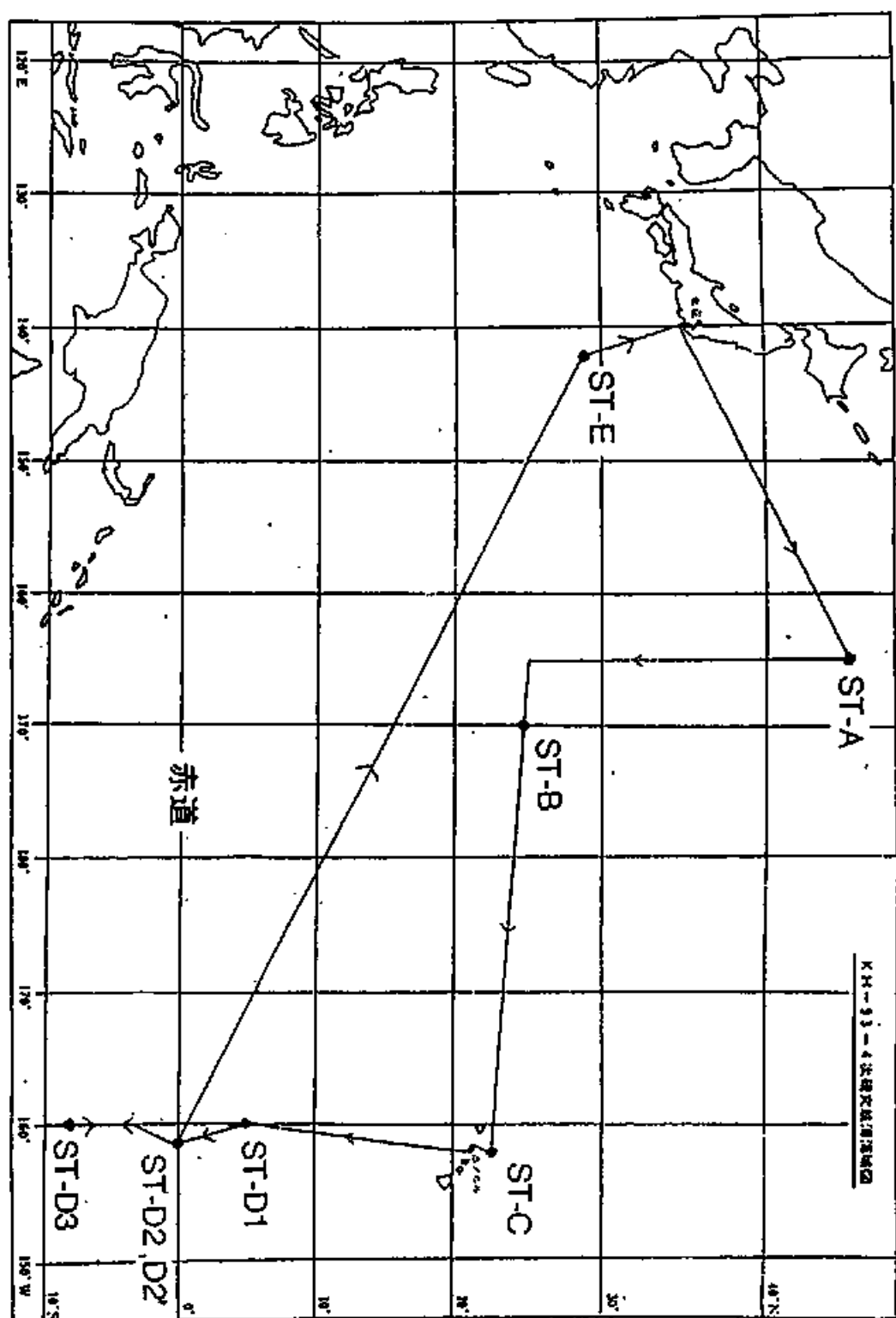


Figure 2.1. The station locations of the R.V. Hakuho-Maru, KH-93-4 expedition.



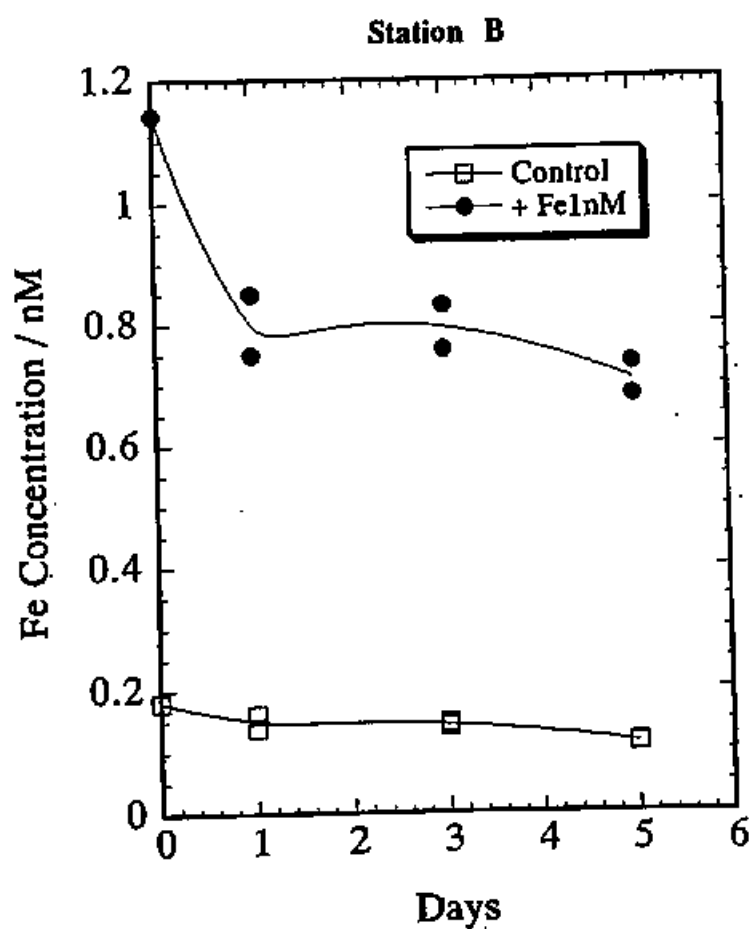
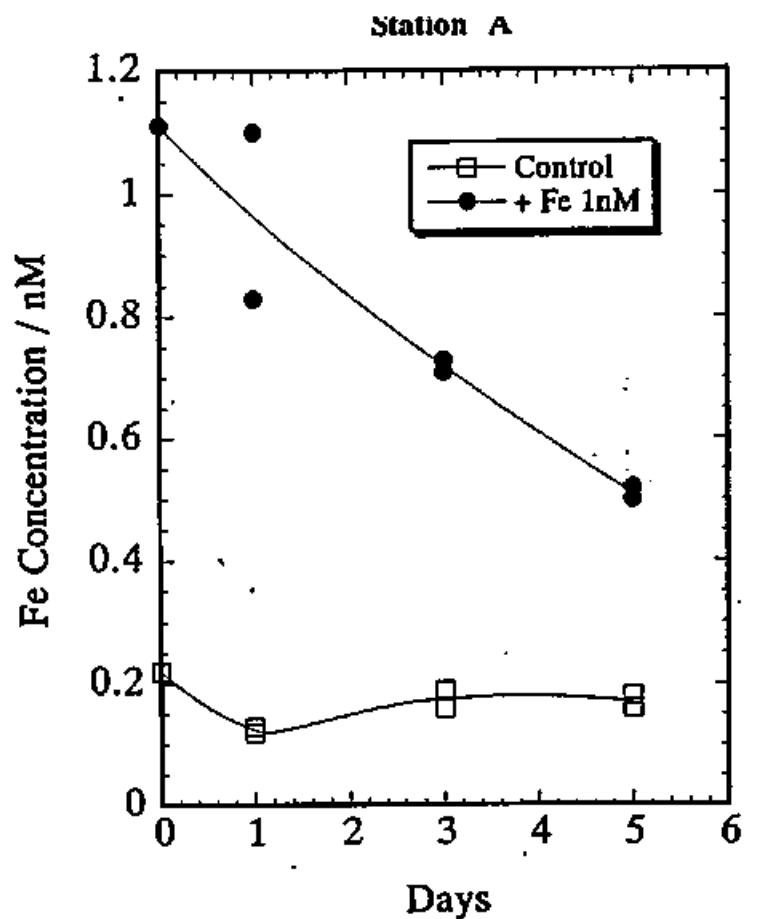


Figure 2.2. Changes in iron concentration in incubation bottles enriched iron at Station A and B (the station locations are shown in the figure 2.1).

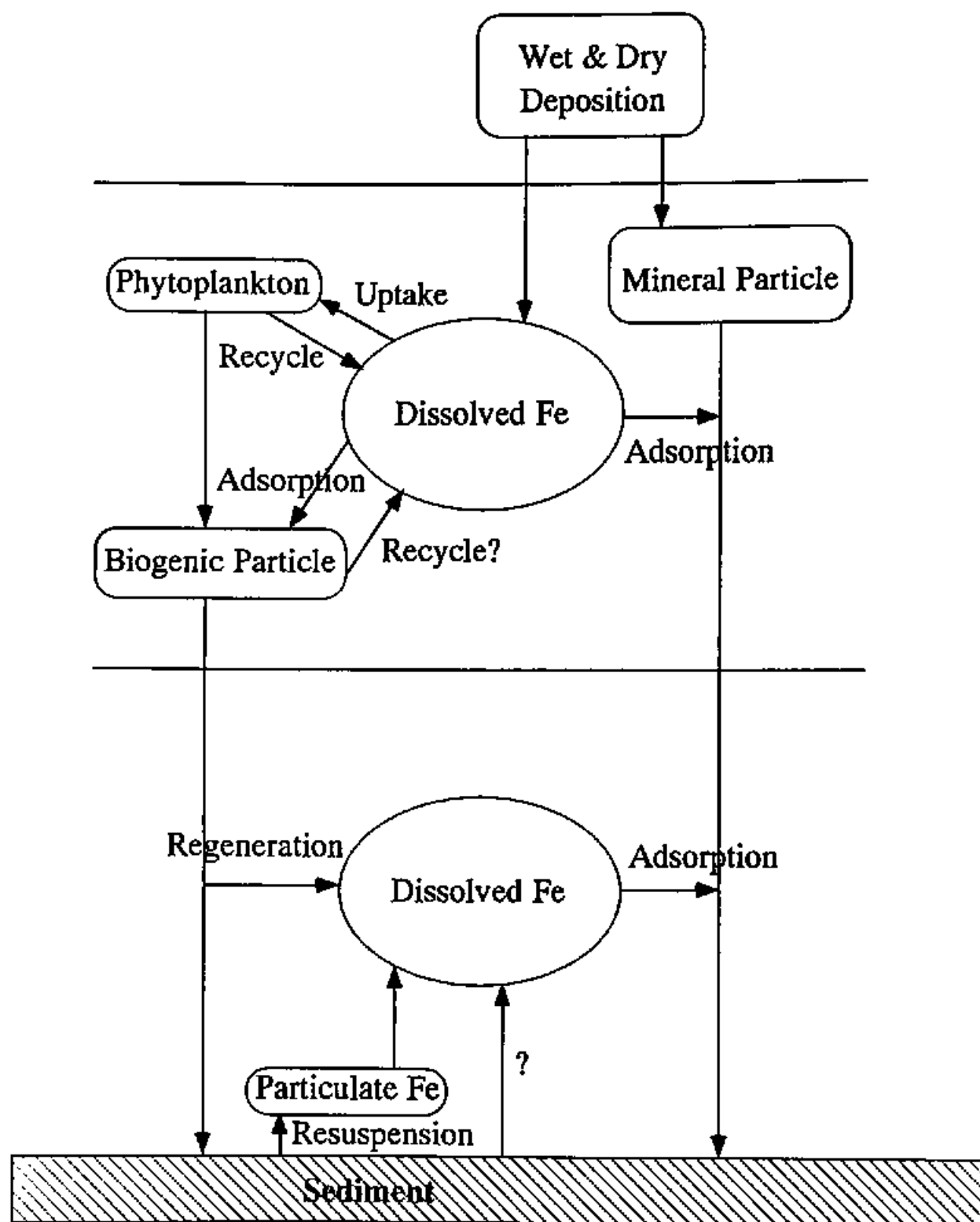


Figure 2.3. Possible iron cycle in the ocean.

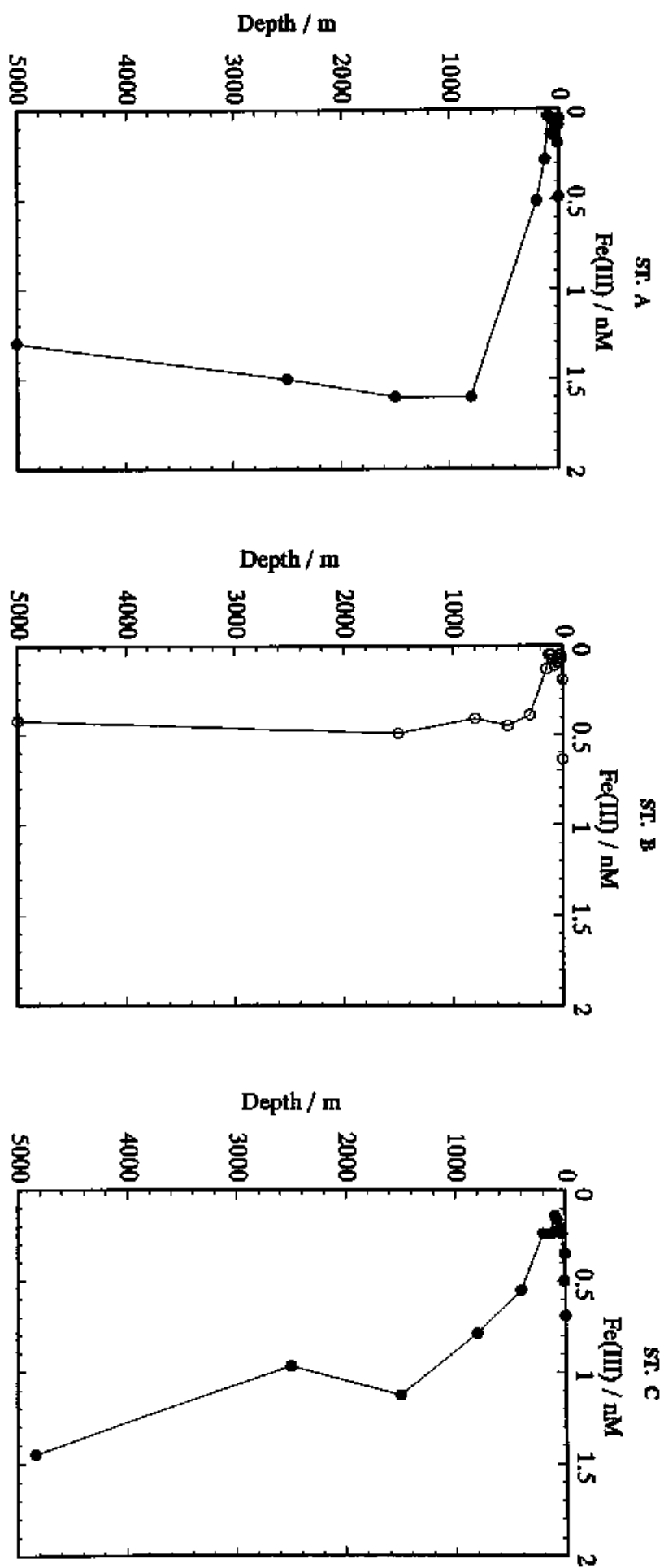


Figure 2.4a. Vertical profiles of iron at Station A, B and C in the North Pacific.

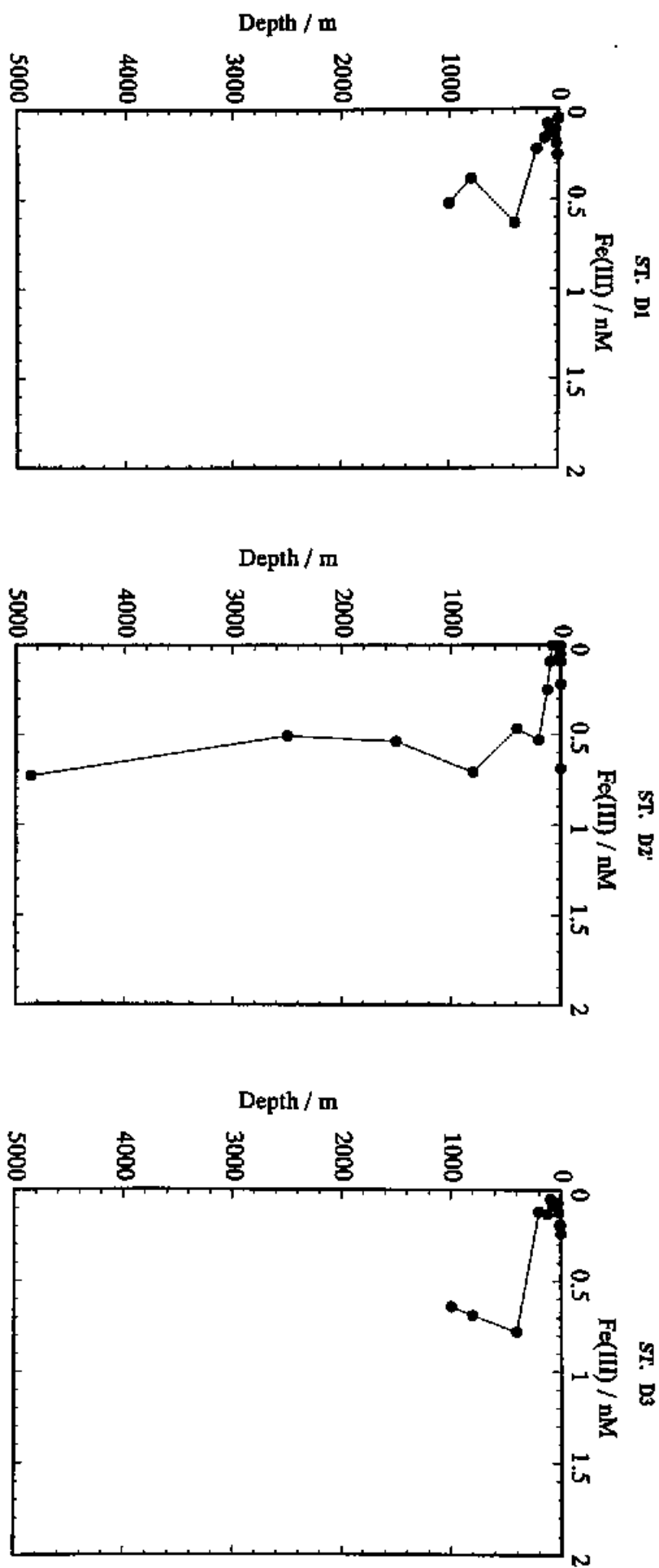


Figure 2.4b. Vertical profiles of iron at Station D1, D2' and D3 in the equatorial Pacific.

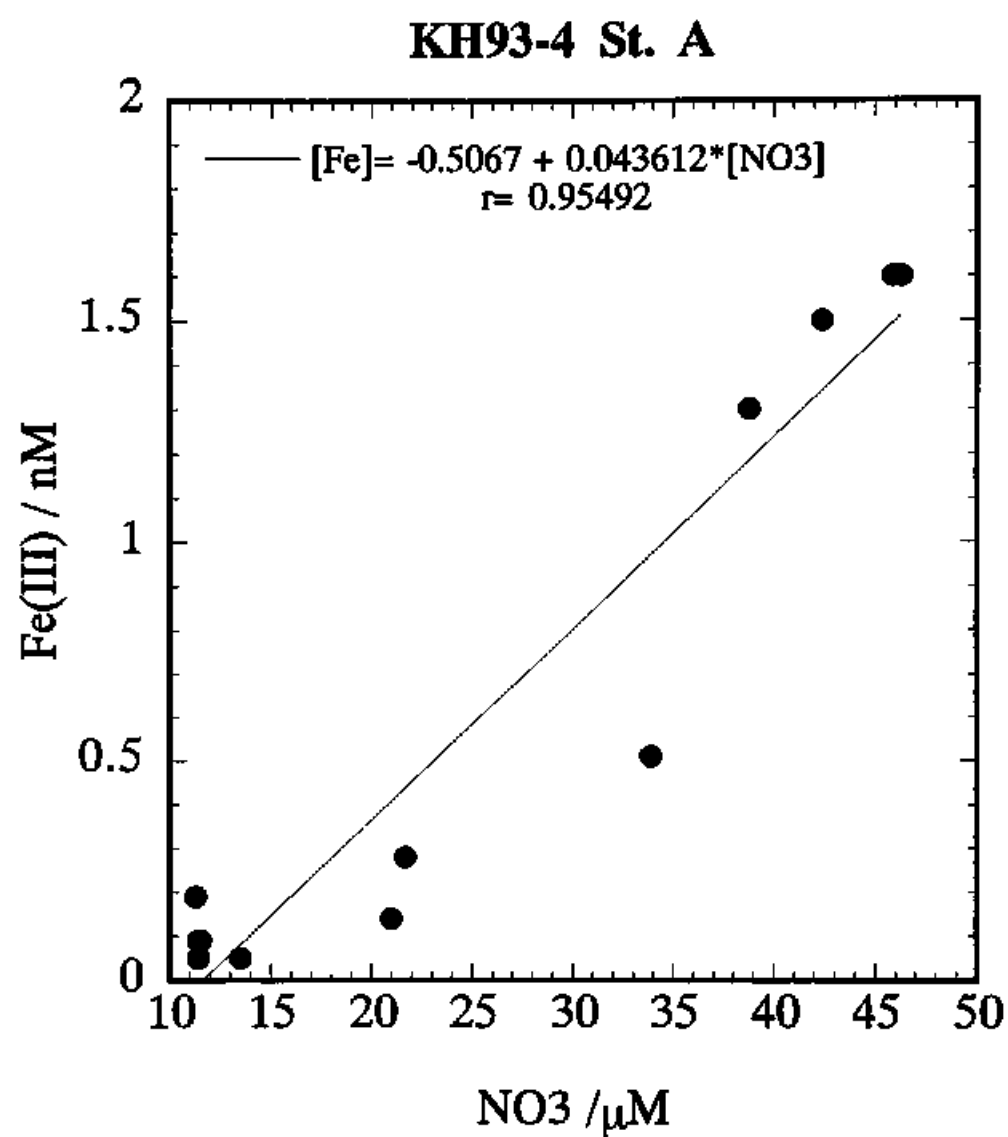


Figure 2.5. The relationship between iron and nitrate at Station A.

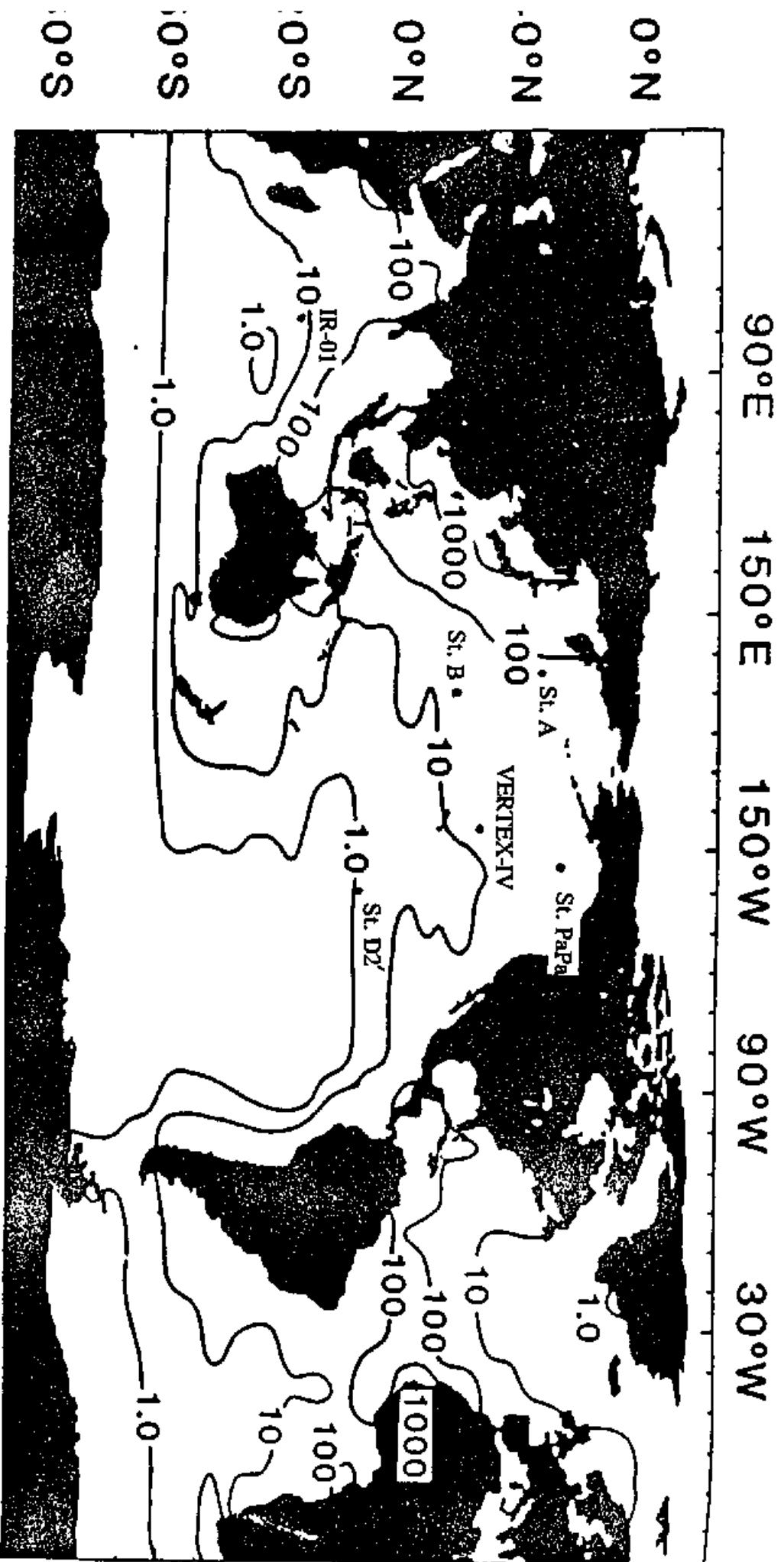


Figure 2.6. Calculated flux of total (particulate plus dissolved) iron from the atmosphere to the ocean (Duce, R.A. and Tindale, N.W. 1991, 56)

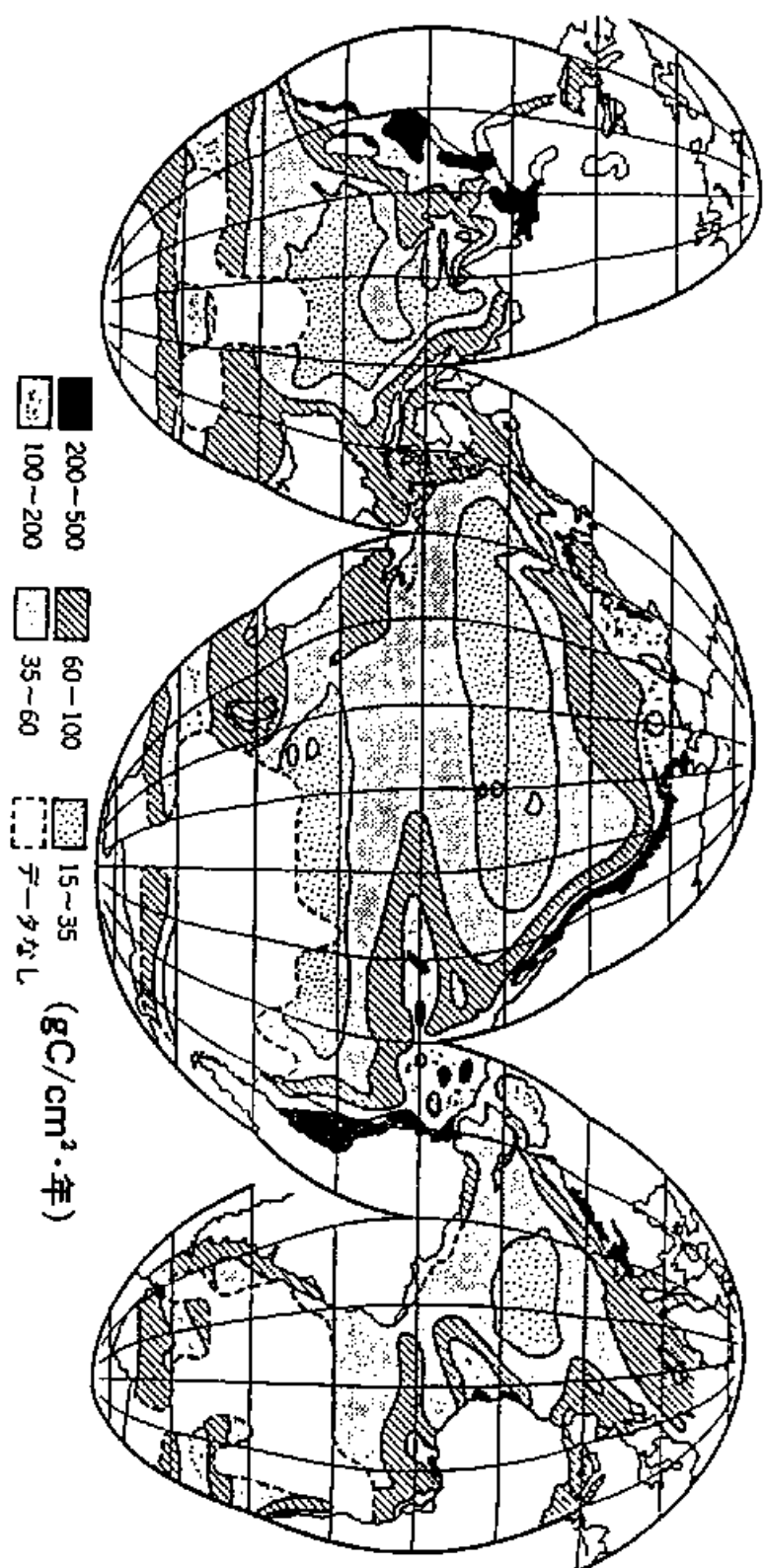


Figure 2.7. 世界の海の植物プランクトン一次生産量の分布

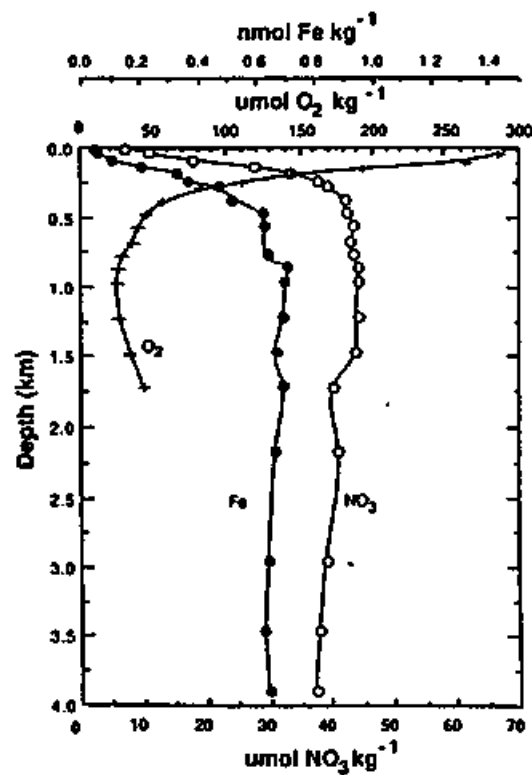
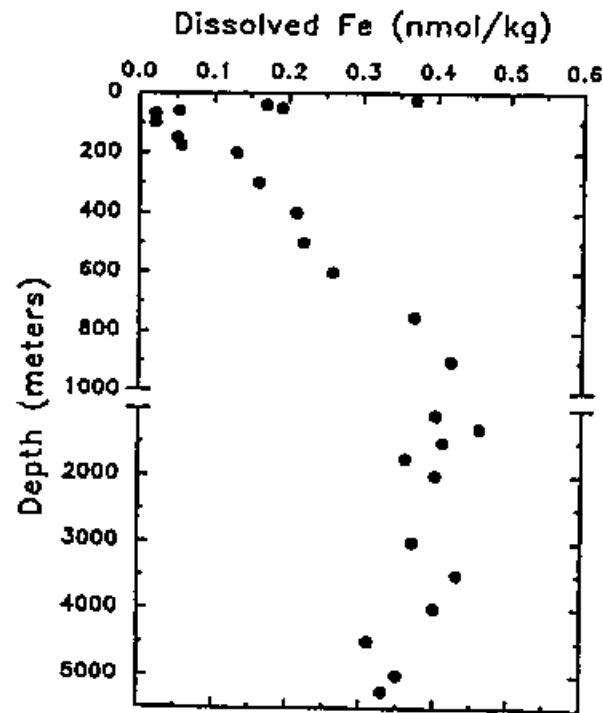


Figure 2.8. a) Vertical profile of iron at VERTEX-IV (28°N, 155°W) in the center of the North Pacific (Bruland, K.W. *et al.*, 1994, 33).

b) Vertical profile of iron at St. Papa (50°N, 145°W) in the Gulf of Alaska (Martin, J.H. *et al.*, 1989, 6).



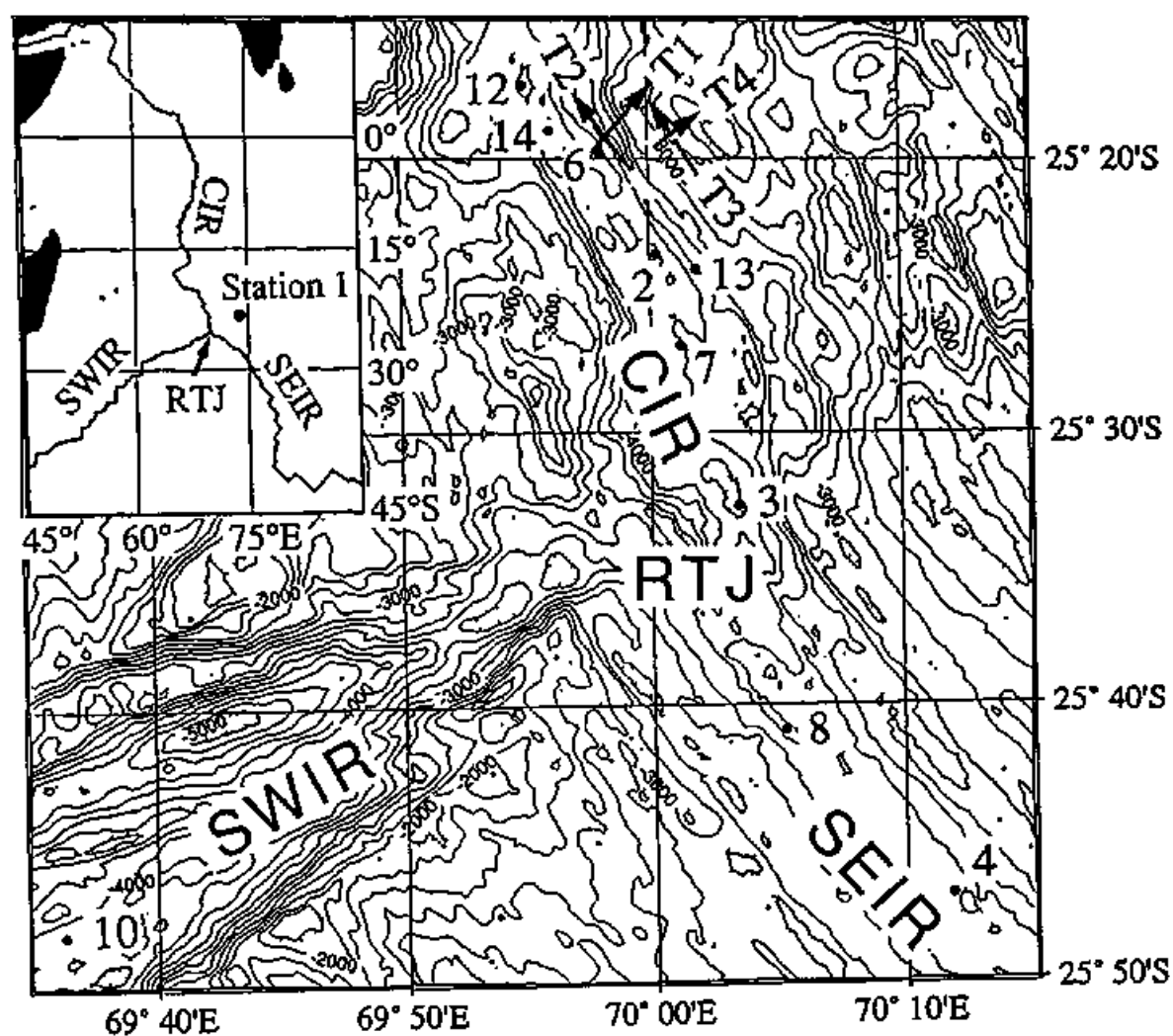


Figure 2.9. A bathymetric map around the Rodriguez Triple Junction (Gamo, T. et al., 1996, 68).

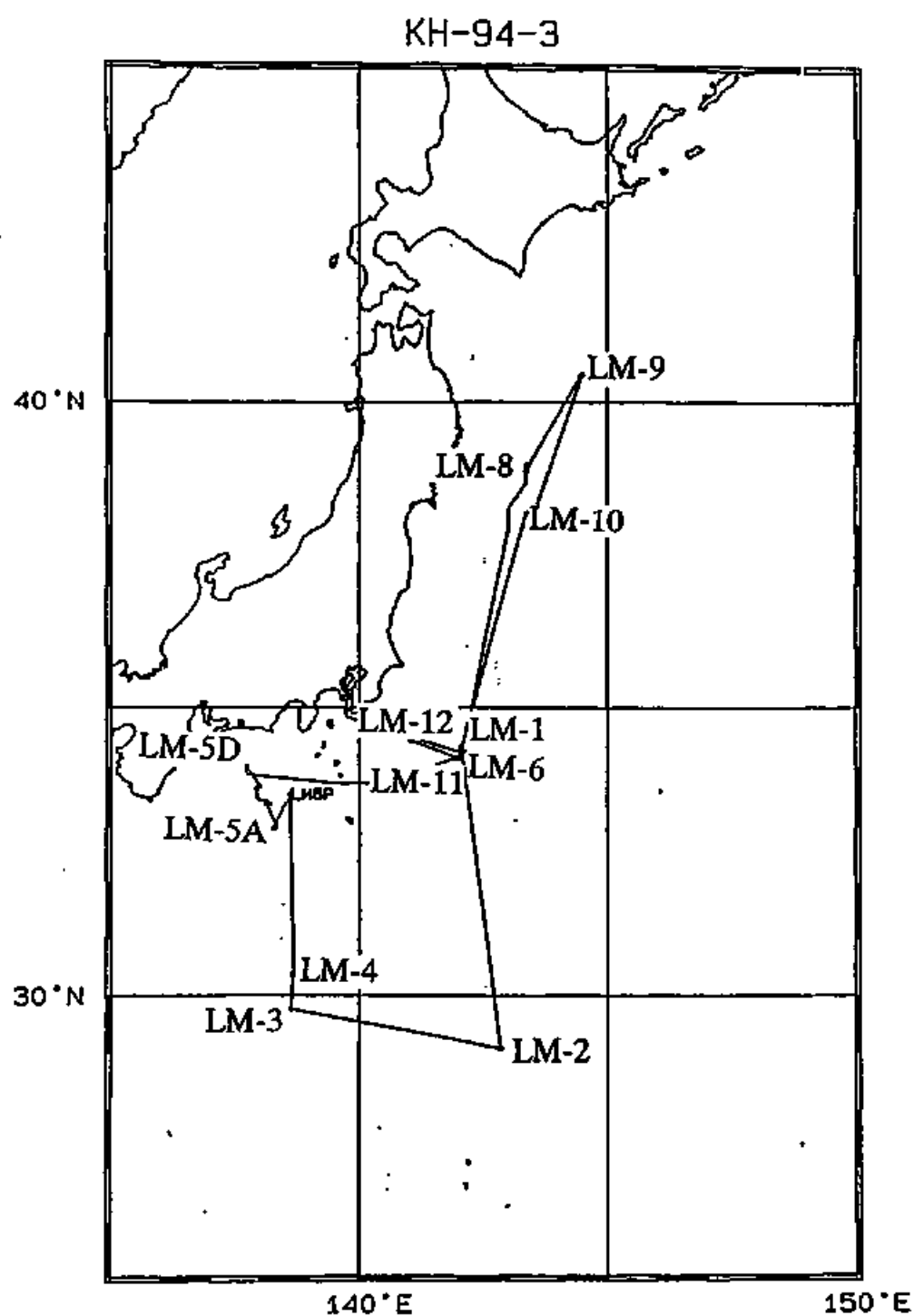
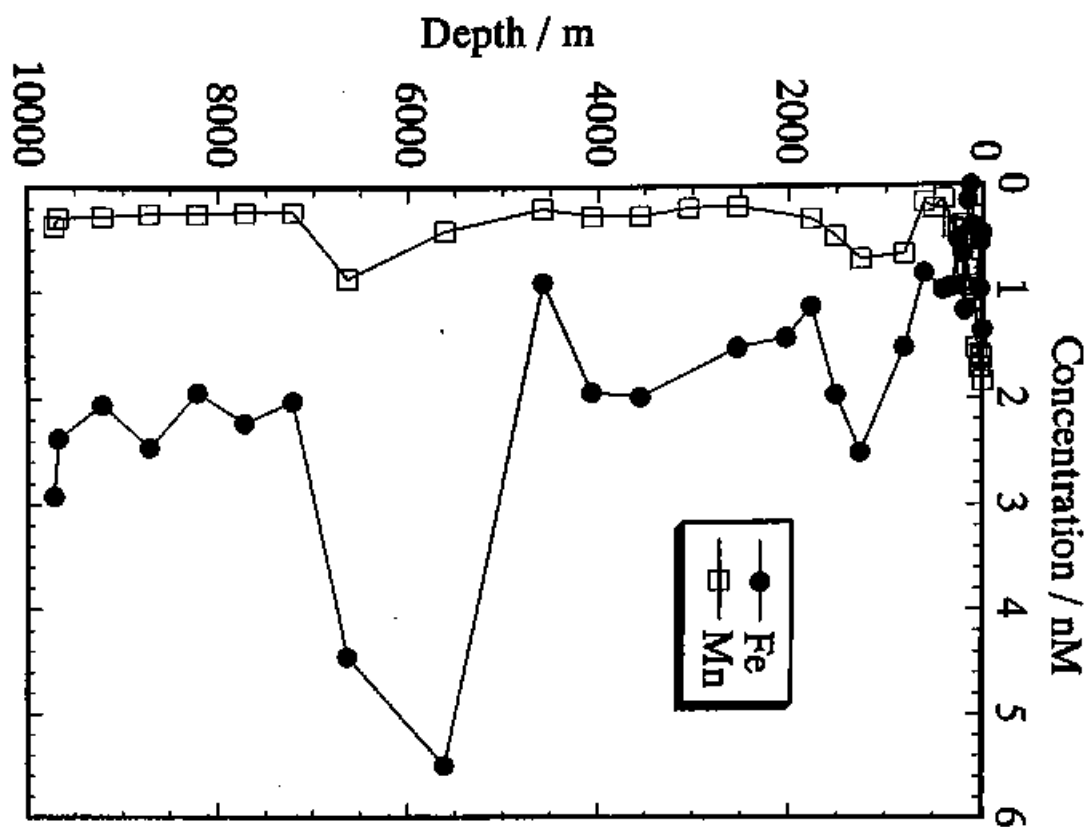


Figure 3.1. The station locations of the R.V. *Hakuho-Maru*, KH-94-3 expedition.

# LM-2



# LM-6

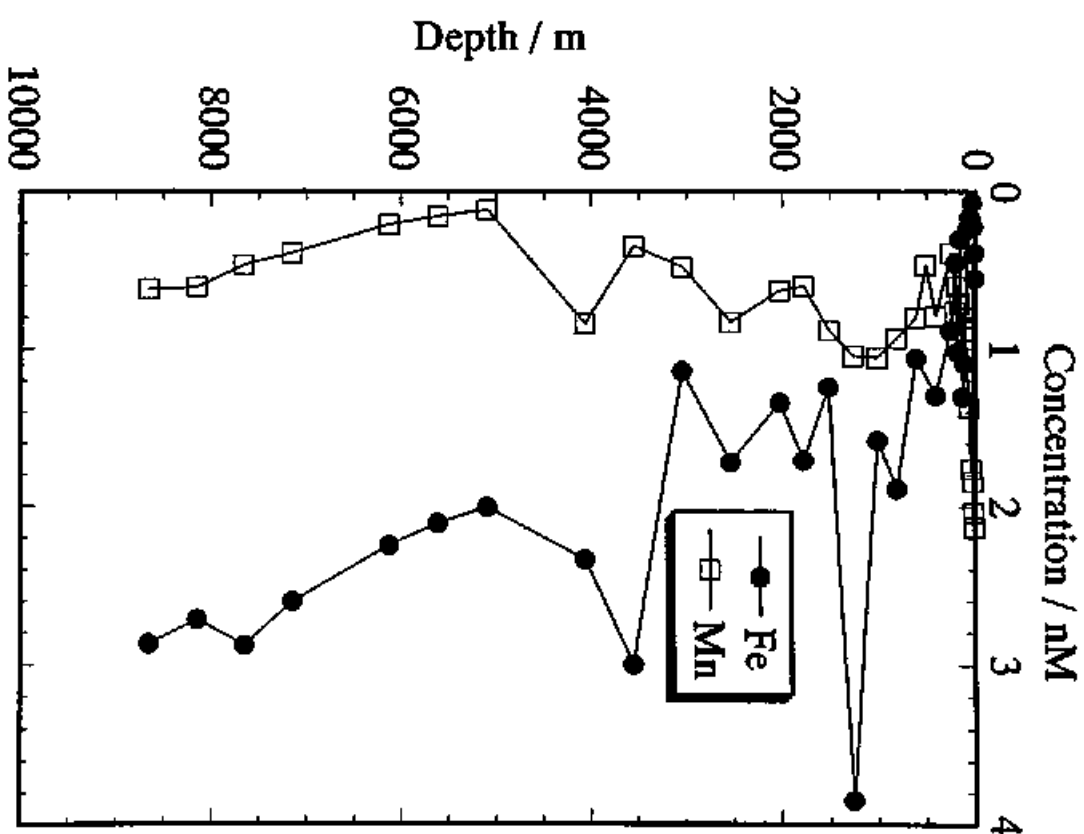
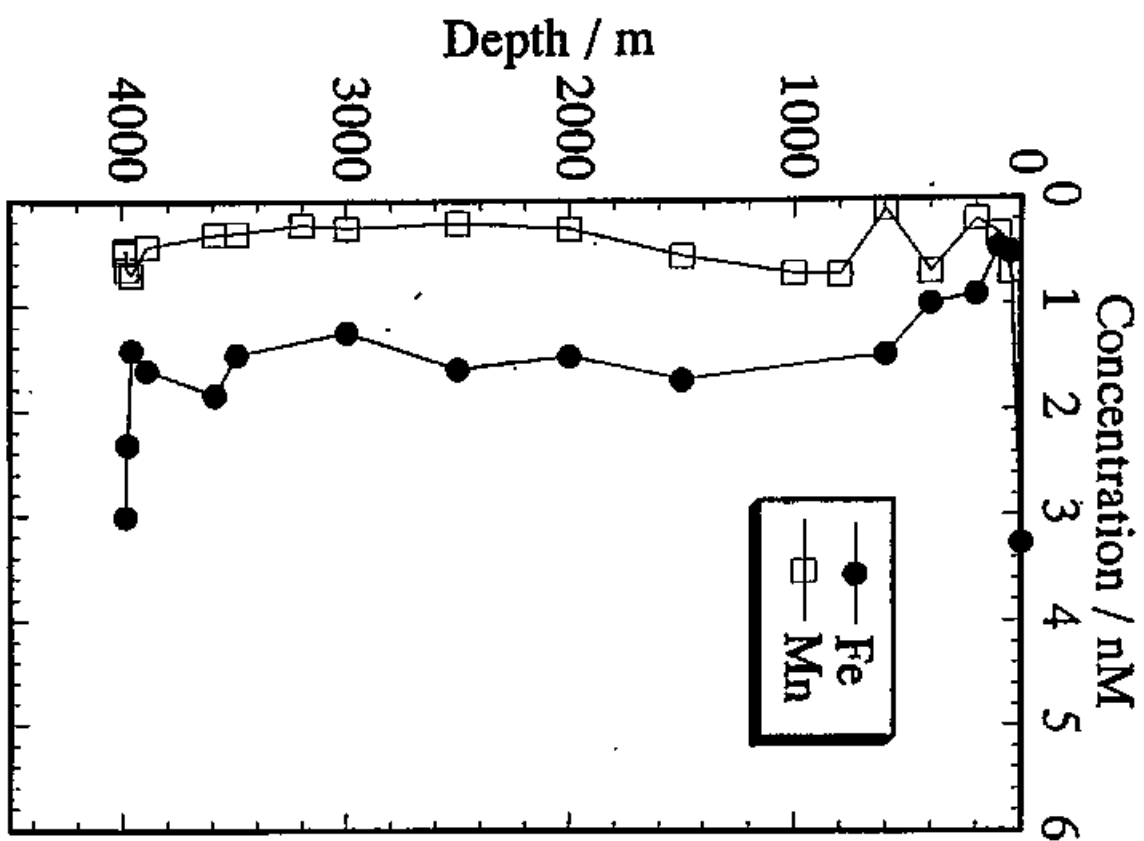


Figure 3.2. Vertical profiles of iron and manganese at stations LM-2 and LM-6.

### LM-5A



### LM-5B

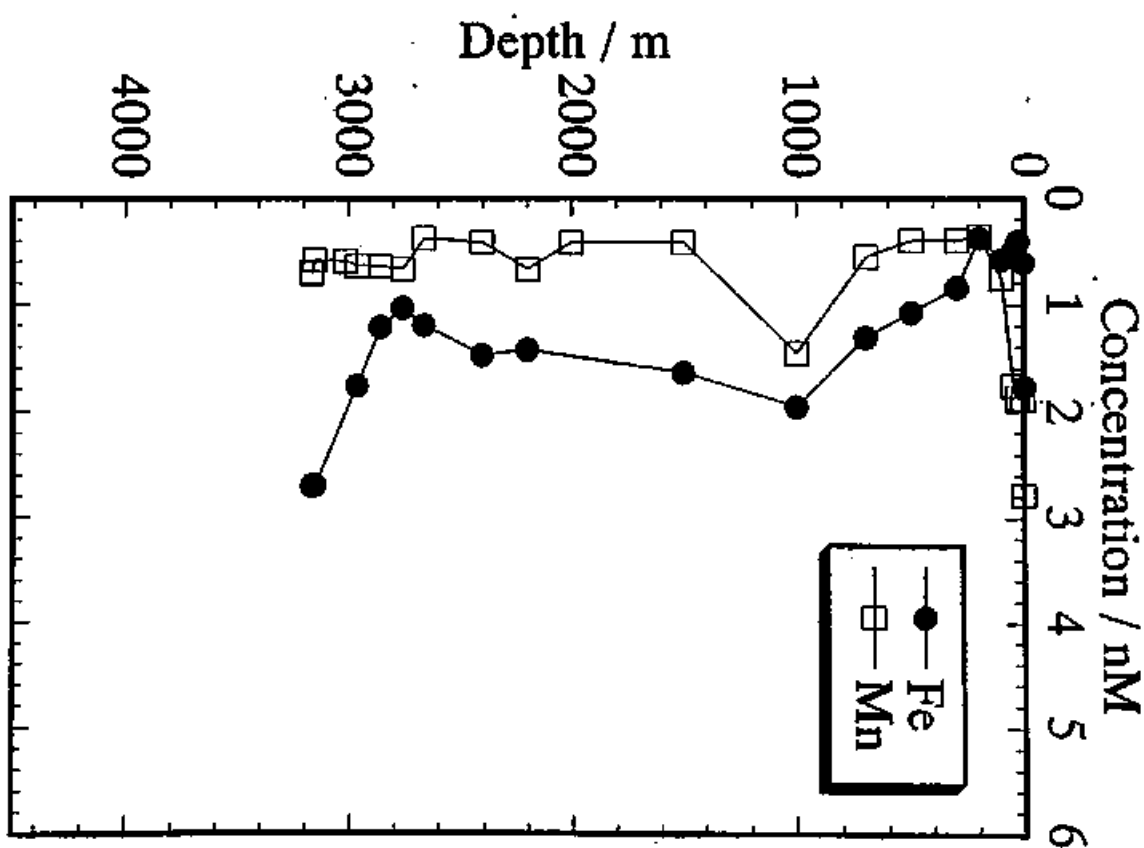
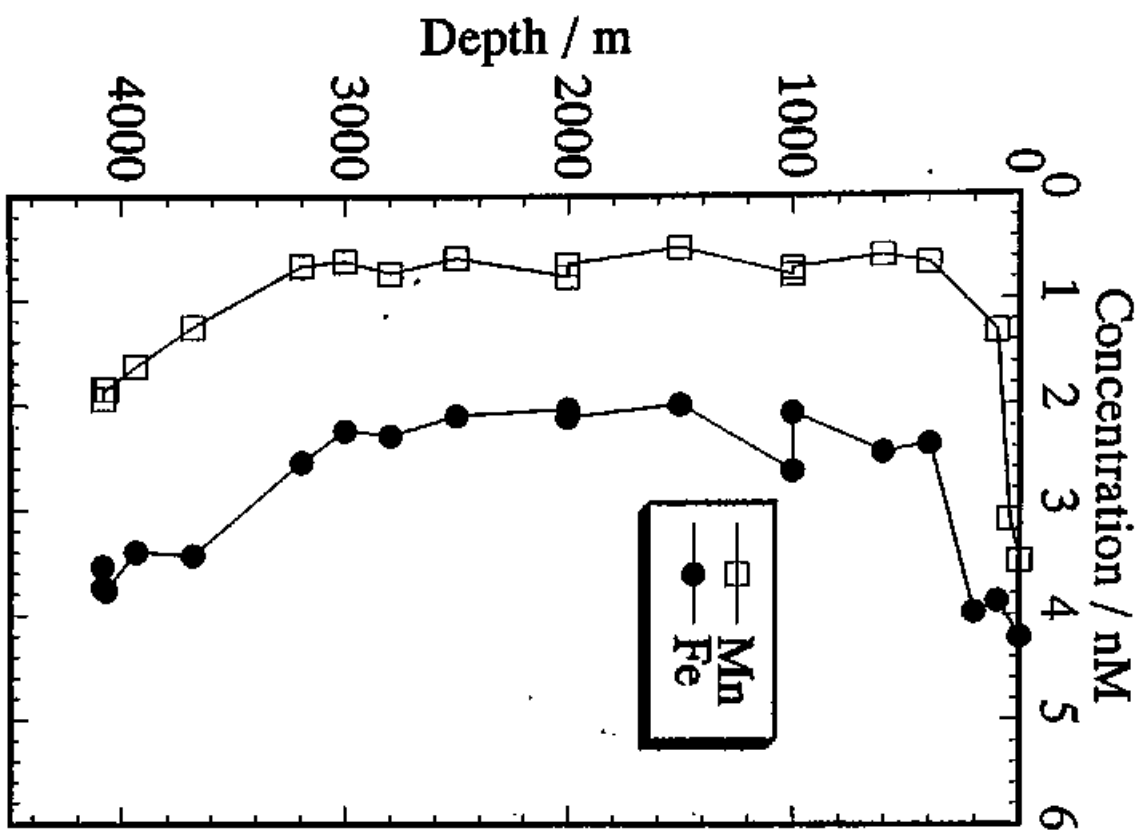


Figure 3.3a. Vertical profiles of iron and manganese at stations LM-5A and LM-5B.

# LM-5C



# LM-5D

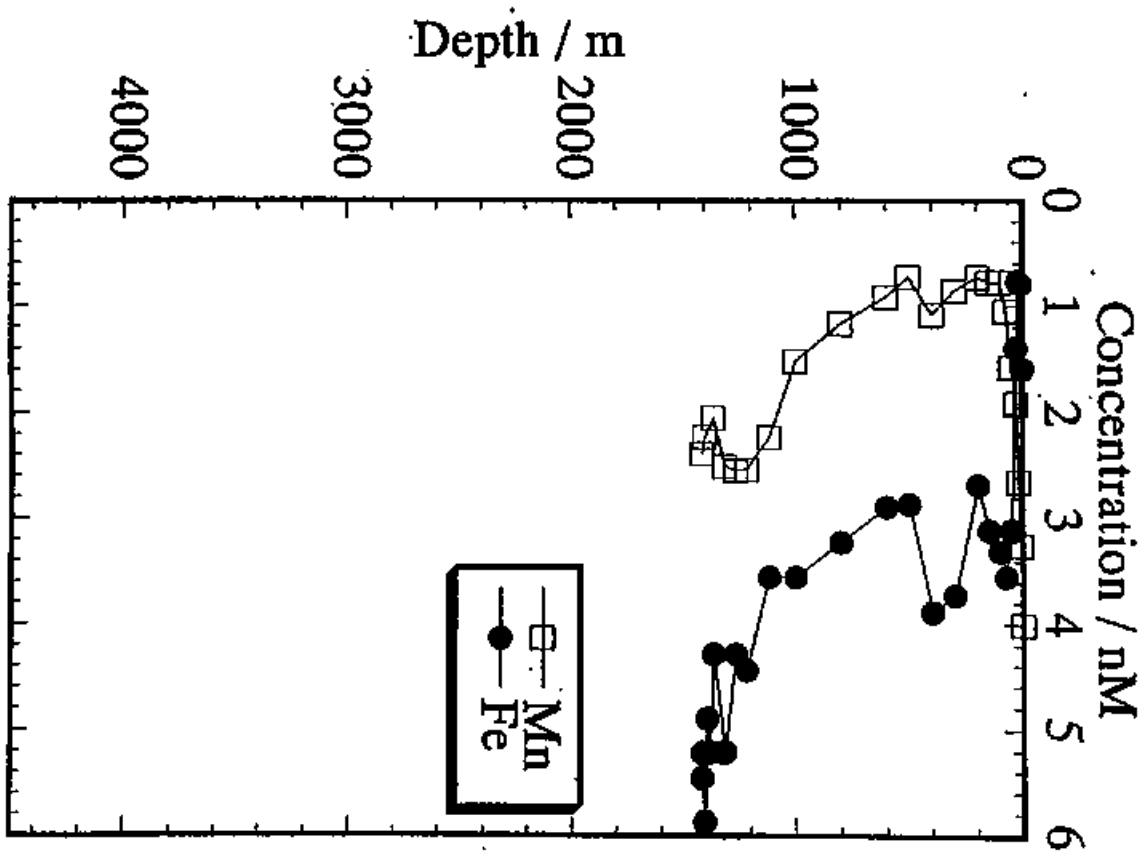


Figure 3.3b. Vertical profiles of iron and manganese at stations LM-5C and LM-5D.

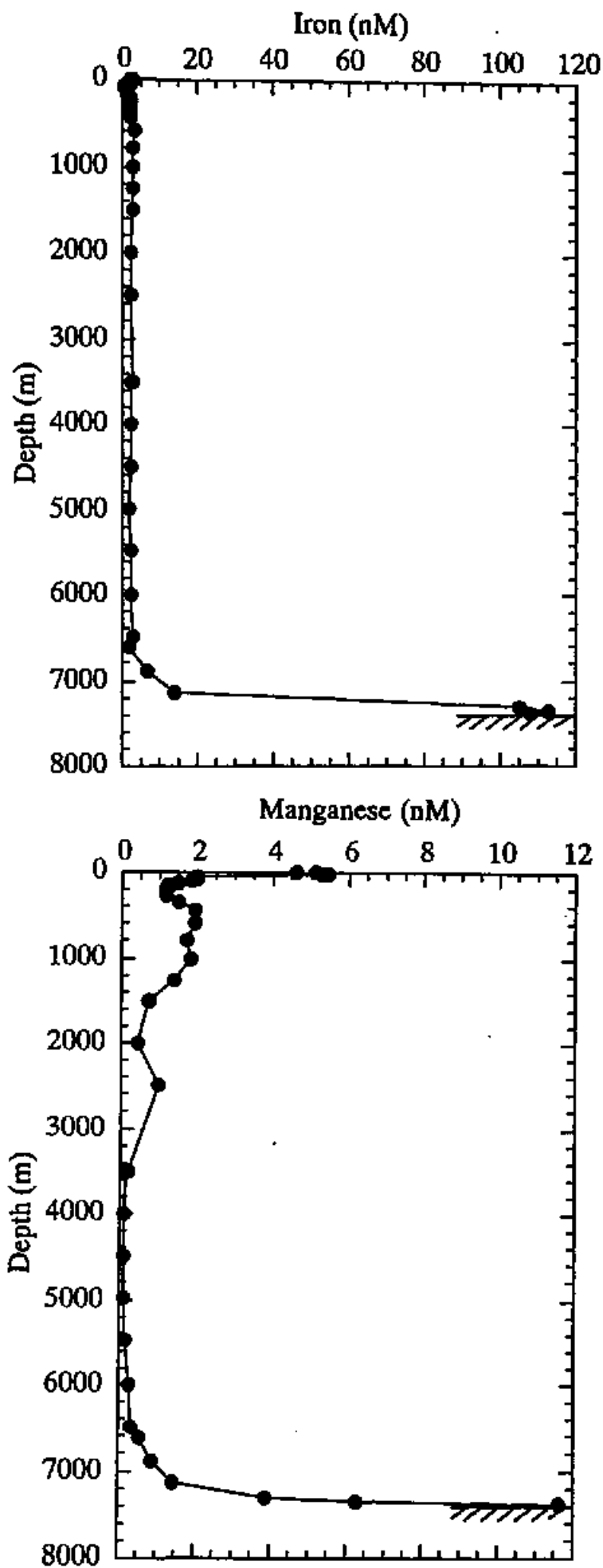
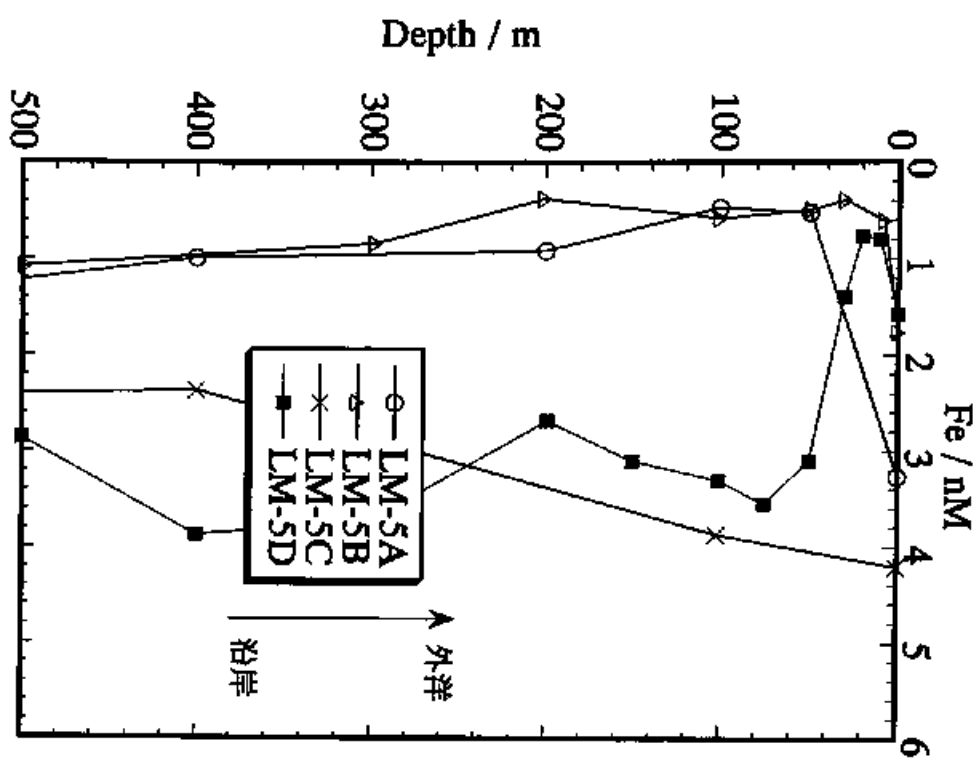


Figure 3.4. Vertical profiles of iron and manganese at station LM-9.

KH94-3



KH94-3

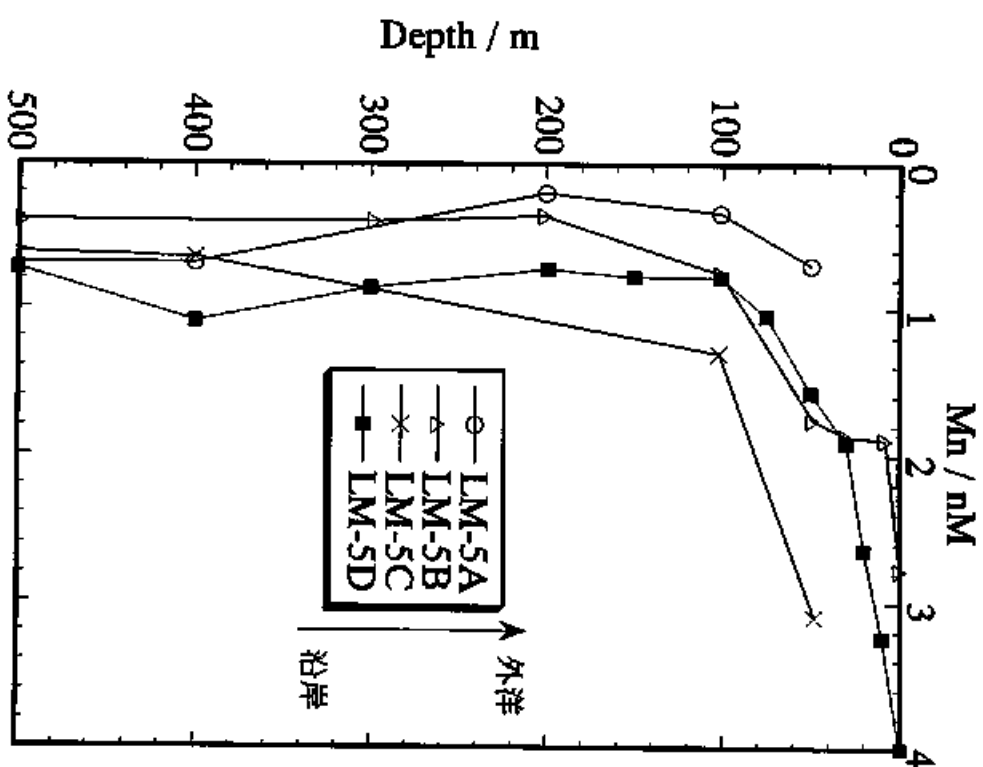


Figure 3.5. Vertical profiles of iron and manganese in shallow waters at stations LM-5A, LM-5B, LM-5C and LM-5D.

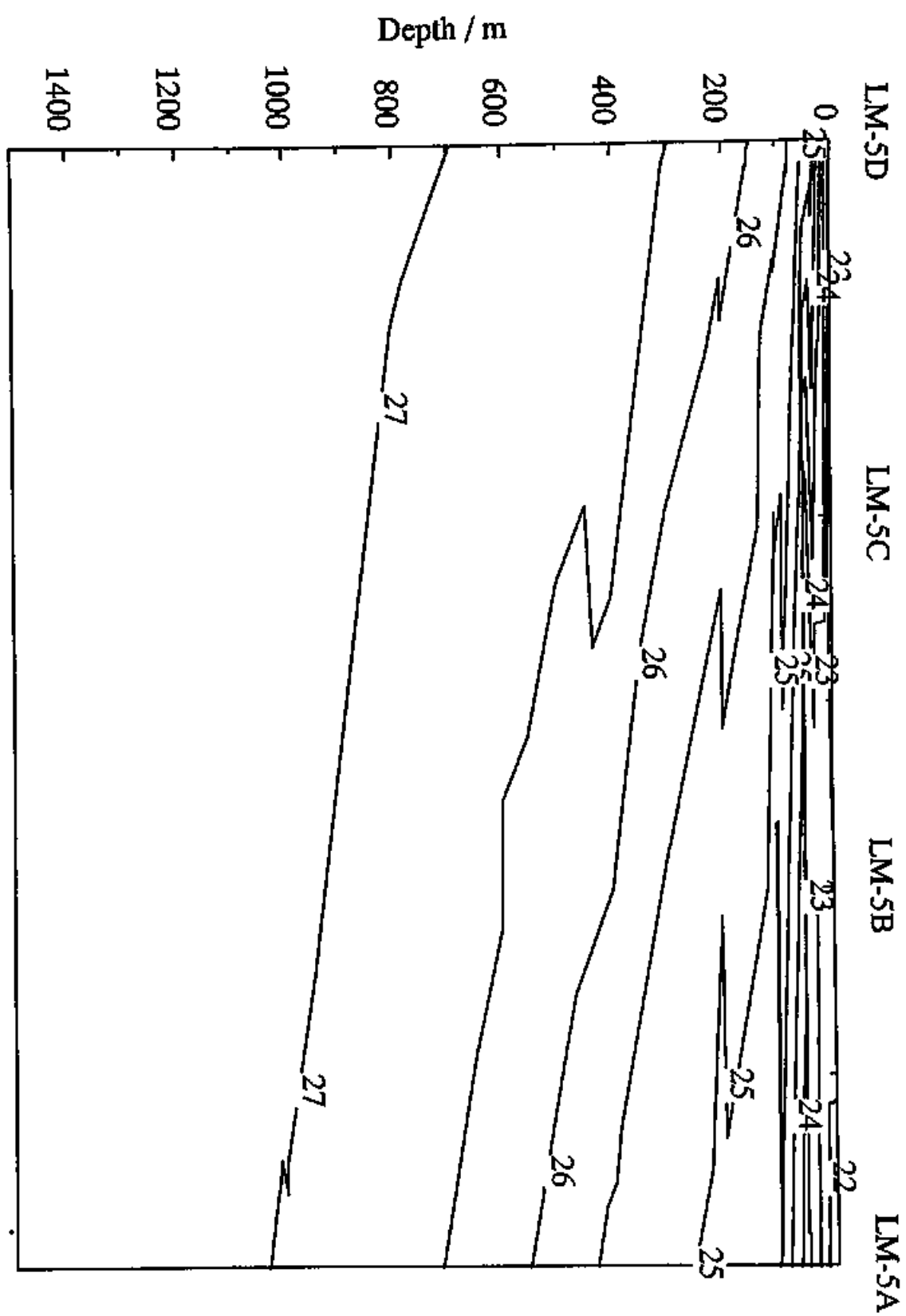


Figure 3.6. Horizontal section of temperature in the Nanka Trough



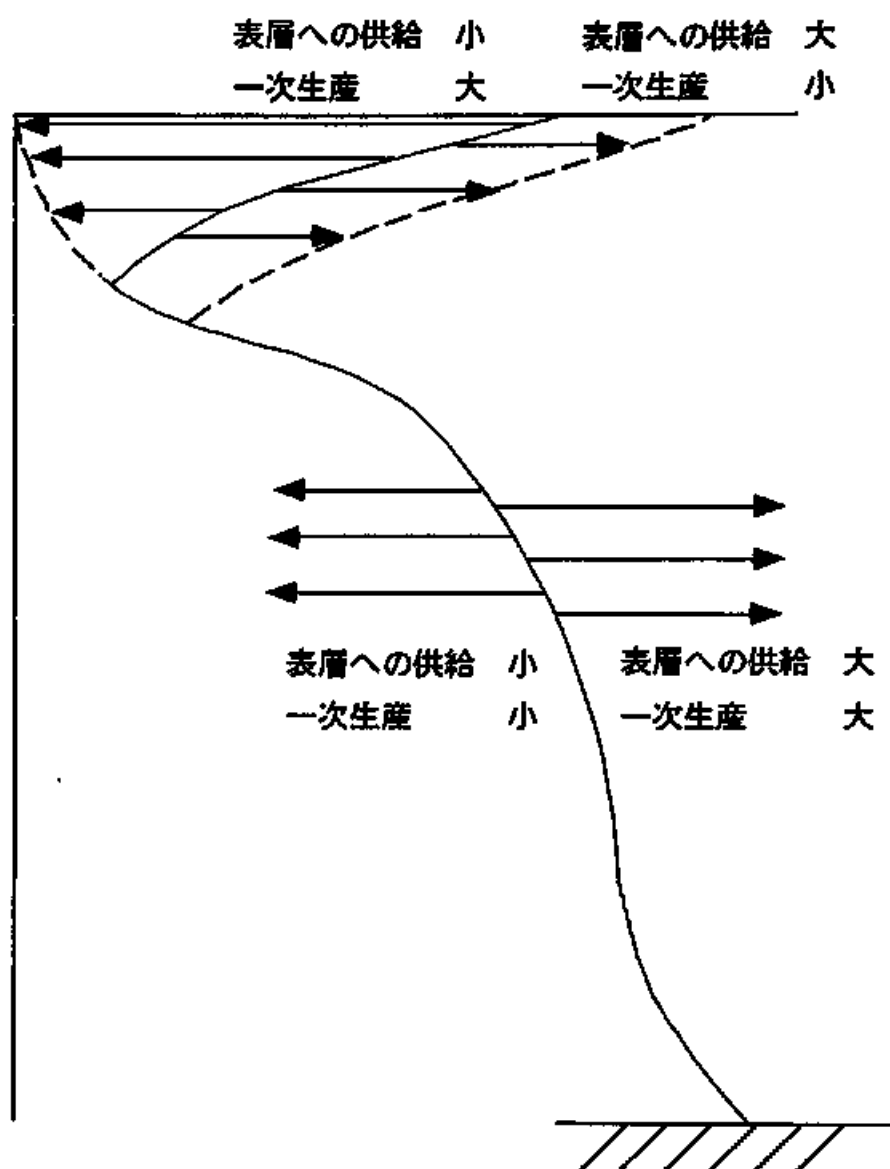


Figure 3.7. Controlling factors for vertical iron distribution.